Série B
N° d'ordre : 14
N° de série : 12
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 7888

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE
Unité d'Enseignement et de Recherche
SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Maurice L'HER

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES REACTIONS EN SOLUTION DANS LE CARBONATE DE PROPYLENE ET SES MELANGES AVEC L'EAU.

Soutenue le 25 janvier 1973 devant la commission d'examen

Mme J. COURTOT	Président
Mme J. BADOZ	
M. P. SAUMAGNE	Examinateurs
M. R. SCHAAL	

---

1 9 7 3

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545812_0010

Série B
N° d'ordre : 14
N° de série : 12
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 7888

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE
Unité d'Enseignement et de Recherche
SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Maurice L'HER

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES REACTIONS EN SOLUTION DANS LE CARBONATE DE PROPYLENE ET SES MELANGES AVEC L'EAU.

Soutenue le 25 janvier 1973 devant la commission d'examen

Mme J. COURTOT	Président
Mme J. BADOZ	
M. P. SAUMAGNE	Examinateurs
M. R. SCHAAL	

---

1 9 7 3

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Président : M. QUERRE Julien

U.E.R. des Sciences de la Matière et de la Mer.

Directeur : M. LUCAS Albert (Biologie Animale)

U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles.

Directeur : M. BABIN Claude (Géologie)

Professeurs	M. BELLON Louis	TP (Chimie)
	M. BOCLE Jean	T (Mathématiques)
	M. COURTOT Pierre	T (Chimie)
	Mme COURTOT-COUPEZ Jacqueline	TP (Chimie)
	M. DIDIER Jean	T (Géologie)
	M. JOHANNIN Pierre	T (Physique)
	Mme MOREAU Mireille	TP (Biologie Végétale)
	M. PERESSE Joseph	T (Physique)
	M. QUERRE Julien	T (Mathématiques)
	M. SAUMAGNE Pierre	T (Chimie)
Professeurs sans chaire	M. BABIN Claude	(Géologie)
	M. GENIN Robert	(Physique)
	M. GUERCHAIS Emile	(Chimie)
	Mme JOHANNIN-GILLES Andrée	(Physique)
	Mme LAHAYE Jacqueline	(Biologie Animale)
	M. LE FLOCH Jean	(Océanographie)
	M. PEYRAUD Claude	(Biologie Animale)
	M. SERPOLAY Roger	(Physique)
	M. STURTZ Georges	(Chimie)
Maîtres de Conférences	M. BERTHE Guy	(Mathématiques)
	M. BROISE Michel	(Mathématiques)
	M. BRUTER Claude	(Mathématiques)
	Mme GENIN-GAUCHER Janine	(Physique)
	M. GLEMAREC Michel	(Zoobiologie)
	M. GRAVELLE Michel	(Géologie)
	M. GUGLIELMETTI Robert	(Chimie)
	M. LAURANSAN Jacques	(Chimie)
	M. LUCAS Albert	(Biologie Animale)
	M. PELHATE Joseph	(Biologie Végétale)
	M. PENOT Michel	(Biologie Végétale)
	M. PICART Elie	(Physique)
	M. QUIVY Denis	(Physique)
	M. RENOUX André	(Physique)
	M. WOLFF Claude	(Physique)
	M. CARVALLO Michel	(Mathématiques)

Secrétaire Général de l'Université : M. PRIOL Yves

à ma mère
à ma femme
à mes enfants

M'ayant accueilli au Laboratoire de Chimie Analytique de la Faculté des Sciences de Brest, Madame J. COURTOT, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale, m'a constamment fait bénéficier de son expérience au cours de la réalisation de ce travail que j'ai effectué sous sa direction. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Monsieur G. CHARLOT, Professeur à l'Université de Paris VI, Membre de l'Institut, après m'avoir enseigné les bases de la Chimie Analytique, a accepté de parrainer mon entrée au Centre National de la Recherche Scientifique. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mon profond respect et de ma gratitude.

Je tiens à remercier Madame J. BADOZ, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, Monsieur P. SAUMAGNE, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale et Monsieur R. SCHAAL, Professeur à l'Université de Paris VI, qui me font l'honneur de juger ce travail.

Que mes camarades du Laboratoire, et plus particulièrement Madame D. MORIN, reçoivent le témoignage de mon amitié pour leur collaboration.

J'exprime mes remerciements à Madame L'HELGOUARC'H et au personnel de l'Atelier de Reprographie à qui je dois la réalisation matérielle de ce mémoire.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE :

LES REACTIONS EN SOLUTION DANS LE CARBONATE DE PROPYLENE

Chapitre 1 : Propriétés générales du carbonate de propylène 3

1.1. Propriétés physiques 3
1.2. Propriétés chimiques 5

1.2.1. Stabilité 5
1.2.2. Réactivité 5
1.2.3. Pouvoir solvant 6

1.3. Utilisations du carbonate de propylène 7

1.3.1. En chimie organique 7
1.3.2. En chimie minérale 8
1.3.3. En électrochimie 8

1.4. Conclusion 9

Chapitre 2 : Utilisation du carbonate de propylène en électrochimie 11

2.1. Conductivité des solutions d'électrolytes 11

2.1.1. Conductivités équivalentes limites des sels à 25°C 14
2.1.2. Conductivités ioniques équivalentes 15

2.2. Electrodes de référence 18

2.2.1. Etude du système oxydo-réducteur $Ag_{\downarrow}/Ag^{+}$ ... 21
2.2.2. Etude du comportement électrochimique du couple ferrocène-ferricinium 23

2.3. Etude du domaine d'électroactivité 27

2.3.1. Etude du domaine d'électroactivité en milieu anhydre 29
2.3.2. Influence de la teneur en eau du milieu 35

2.4. Conclusion 41

Pages

Chapitre 3 : Les systèmes oxydo-réducteurs simples 45

3.1. Etude des systèmes électrochimiques iode/iode(-I) .. 47

3.1.1. Etude voltampérométrique 47
3.1.2. Détermination des potentiels normaux des systèmes I^-/I_3^- et I_3^-/I_2 48

3.2. Systèmes Argent/Argent(I), Thallium/Thallium(I) et Mercure/Mercure(I) 49

3.2.1. Système Argent/Argent(I) 49
3.2.2. Système Thallium/Thallium(I) 49
3.2.3. Systèmes oxydo-réducteurs du mercure 49

3.3. Etude électrochimique des systèmes métal/ion alcalin et $Ca_{\downarrow}/Ca^{2+}$ 50

3.3.1. Potentiel normal du sodium 51
3.3.2. Potentiels normaux des systèmes $K_{\downarrow}/K^+$, $Rb_{\downarrow}/Rb^+$ $Cs_{\downarrow}/Cs^+$ et $Ca_{\downarrow}/Ca^{2+}$ 53
3.3.3. Potentiel normal du couple $Li_{\downarrow}/Li^+$ 57

3.4. Conclusion 61

Chapitre 4 : Les réactions de formation de complexes 63

4.1. Complexes iode-iodure 63

4.1.1. Stabilité du complexe I_3^- 63
4.1.2. Stabilité du complexe I_5^- 65

4.2. Etude des complexes de l'ion argent(I) 69

4.2.1. Complexe avec l'ion tétraphénylborate 70
4.2.2. Complexes avec les ions chlorure et bromure 70
4.2.3. Complexes avec l'ion thiocyanate 71
4.2.4. Complexes avec l'ion iodure 73

4.3. Conclusion 75

Chapitre 5 : Les réactions acide-base dans le carbonate de propylène 77

5.1. Basicité de la molécule de carbonate de propylène .. 78

5.2. Etude des milieux très acides 85

5.2.1. Recherche d'un acide fort 85
5.2.2. Fonctionnement de l'électrode à hydrogène 91
5.2.3. Détermination des $pK(HB^+)$ de quelques couples HB^+/B de la série des indicateurs de HAMMETT 93

Pages

5.3. Milieux de moyenne acidité 95

5.3.1. Fonctionnement de l'électrode à hydrogène .. 95
5.3.2. Titrage de bases à l'électrode à hydrogène 97

5.4. Conclusion 100

Chapitre 6 : La solvatation dans le carbonate de propylène .. 103

6.1. Rappels thermodynamiques 105

6.1.1. Solvatation d'un soluté électriquement neutre 105
6.1.2. Solvatation des ions 107

6.2. Détermination des coefficients d'activité de transfert d'espèces ioniques et moléculaires, de l'eau au carbonate de propylène 110

6.2.1. Solvatation des molécules d'iode et de ferrocène 110
6.2.2. Solvatation des cations 111
6.2.3. Solvatation des anions 119

6.3. Conclusion 121

DEUXIEME PARTIE :

LES MELANGES EAU-CARBONATE DE PROPYLENE

INTRODUCTION 123

Chapitre 1 : Propriétés physiques des mélanges eau-carbonate de propylène 125

1.1. Structures des deux cosolvants à l'état pur 125

1.1.1. Structure de l'eau liquide 125
1.1.2. Le carbonate de propylène liquide 126

1.2. Propriétés physiques des mélanges eau-carbonate de propylène à 25°C 127

1.2.1. Résultats 127
1.2.2. Discussion 133

1.3. Conclusion 138

Pages

Chapitre 2 : La solvatation dans les mélanges eau-carbonate de propylène 139

2.1. Détermination des coefficients d'activité de transfert 139

2.1.1. Molécules d'iode et de ferrocène 139

2.1.2. Solvatation des cations 141

2.2. Discussion des résultats 146

2.2.1. Milieux riches en eau (0 < X < 0,0307) 146

2.2.2. Milieux riches en carbonate de propylène (0,7 < X < 1) 148

2.3. Conclusion 152

CONCLUSION GENERALE 155

ANNEXE I : Détermination des potentiels normaux apparents des systèmes I^-/I_3^- et I_3^-/I_2 159

ANNEXE II : Détermination des constantes de stabilité de quelques complexes de l'ion argent(I) 169

ANNEXE III : Techniques expérimentales 179

BIBLIOGRAPHIE 185

INTRODUCTION

L'intérêt des solvants non aqueux pour le chimiste n'est plus à démontrer ; l'utilisation courante qui en est faite est la preuve des possibilités nouvelles qu'ils apportent par rapport à l'eau. La variété de ces milieux, tant du point de vue des propriétés physiques (domaine de température utilisable, constante diélectrique) que des propriétés chimiques (comportement acide-base, solvatation des espèces), permet à l'expérimentateur de choisir le solvant paraissant le mieux adapté à l'étude qu'il veut entreprendre. Ces possibilités sont encore accrues par l'emploi des mélanges dont les caractéristiques varient de façon continue. De nombreux auteurs ont tenté de déterminer les facteurs permettant de prévoir l'évolution des réactions corrélative à un changement de milieu. A température constante les conditions d'équilibre dépendent des enthalpies libres de solvatation. Les réactions étant en général bien connues dans l'eau, l'évaluation des enthalpies libres de transfert des solutés de ce milieu à un solvant permet de caractériser les modifications apportées à un équilibre par le changement de milieu.

Parmi les solvants non aqueux le carbonate de propylène occupe une place particulière. Ce solvant organique, dipolaire, non structuré à l'état liquide, est un milieu dissociant (ε=64,7), stable et relativement inerte chimiquement. Il est à la fois peu basique et peu acide car aprotonique ; il doit donc permettre d'effectuer certaines réactions acide-base qui n'ont pas lieu dans les solvants nivelants. Actuellement, le carbonate de propylène est surtout utilisé comme solvant dans les batteries de grande puissance. Nous nous sommes proposé d'une part de préciser les caractères spécifiques du carbonate de propylène en tant que solvant et d'autre part d'analyser et d'interpréter l'évolution du pouvoir solvatant des mélanges eau-carbonate de propylène.

Le présent mémoire comporte donc deux parties : la première est consacrée à l'étude du solvant pur, la seconde concerne les mélanges eau-carbonate de propylène.

La première partie de nos résultats est présentée de la façon suivante :

- un bref rappel bibliographique donnant l'essentiel des travaux effectués antérieurement ;
- une analyse des caractéristiques électrochimiques générales du carbonate de propylène (dissociation des électrolytes et domaines d'électroactivité en particulier) ;
- un exposé de nos études relatives aux différents types de réactions en solution dans le carbonate de propylène.

Nous exposons et analysons enfin l'ensemble de nos résultats en termes de solvatation traduisant quantitativement le comportement original du solvant.

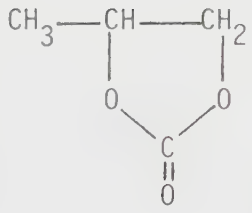
PREMIERE PARTIE

LES REACTIONS EN SOLUTION

DANS LE CARBONATE DE PROPYLENE

CHAPITRE 1

PROPRIETES GENERALES DU CARBONATE DE PROPYLENE

De formule 

le méthyl-4-dioxalanne-1,3-one-2, plus communément nommé carbonate de propylène (CP) est un ester cyclique de l'acide carbonique et du propanediol-1,2. Les synthèses industrielles de ce composé sont actuellement la réaction de l'anhydride carbonique sur l'oxyde de propylène en présence d'un halogénure d'ammonium quaternaire comme catalyseur (118,137,143) et l'action de l'anhydride carbonique sur le propylène à haute pression (50-150 atm) et à température élevée (100-270°C) (118).

1.1. Propriétés physiques

Les principales constantes physiques du solvant sont réunies dans le tableau I.

Le carbonate de propylène est un solvant aprotonique, fortement dipolaire ; sa constante diélectrique relativement élevée le classe parmi la catégorie des solvants dissociants. Liquide de - 50 à 240°C, sous la pression atmosphérique, le carbonate de propylène présente l'avantage d'être utilisable comme solvant dans un grand domaine de température.

TABLEAU I

Constantes physiques du carbonate de propylène

Constante	Unité	Valeur	Référence
masse moléculaire (M)	g	102,09	
point de fusion (Tf)	°C	-49,2	211
point d'ébullition (Te)	°C	241,7	211
chaleur spécifique (c)	$cal.g^{-1}.°C^{-1}$	0,615 à 20°C	211
chaleur de vaporisation (qv)	$kcal.mole^{-1}$	11,900 à 240°C	211
chaleur de combustion (qc)	$kcal.g^{-1}$	3,396	211
constante diélectrique (ε)		64,7 à 25°C	*
		65,1 à 25°C	189
		61,7 à 40°C	119
moment dipolaire (μ)	D	4,94	119
viscosité (η)	cP	2,5029 à 25°C	*
		2,530 à 25°C	107
		2,480 à 25°C	155
		1,916 à 40°C	107
densité (d_4)	$g.cm^{-3}$	1,2052 à 20°C	*
		1,1997 à 25°C	*
indice de réfraction (n_D)		1,4209 à 20°C	211
		1,4202 à 25°C	*
polarisabilité moléculaire (α)	$Å^3$	8,56	130

* présent travail

1.2. Propriétés chimiques

1.2.1. Stabilité

Le carbonate de propylène est stable à la température ordinaire. Par chauffage prolongé à 150°C, en présence d'un électrolyte (perchlorate de lithium) (115,117,118), il subit un début de décomposition. A des températures peu élevées (inférieures à 100°C), le carbonate de propylène est stable en présence d'eau (107,120). Cependant des traces de sels, d'acides et surtout de bases augmentent beaucoup la vitesse de la réaction d'hydrolyse (120,179,188,194), qui devient rapide à la température ordinaire en milieu alcalin. Les produits de décomposition du carbonate de propylène sont l'oxyde de propylène, le propionaldéhyde, l'alcool allylique et l'anhydride carbonique.

1.2.2. Réactivité

Le carbonate de propylène est peu sensible à l'action des agents réducteurs : il n'est pas réduit par le lithium à chaud (100 heures à 100°C) (75). Par contre, il réagit avec l'hydrure double d'aluminium et de lithium (70); cette propriété a été mise à profit pour préparer du méthanol deutérié à partir de $LiAlD_4$.

Le solvant résiste bien aux oxydants chimiques. A la température ordinaire, le chlore en solution saturée (∿ 0,6M) ne l'attaque que lentement (41).

L'action du carbonate de propylène sur les amines aliphatiques primaires et secondaires conduit aux carbamates de méthyl-1 hydroxy-2 éthyle. Ce type de réaction a lieu également avec l'ammoniac sous pression ou en solution aqueuse ou méthanolique (160,161). Cette synthèse des carbamates est le plus souvent effectuée aux environs de 40°C.

Des composés à hydrogène actif comme le phénol, l'acide stéarique et le n-octanol réagissent sur le carbonate de propylène pour donner des dérivés hydroxypropylés. Ces synthèses sont généralement réalisées aux environs de 150°C, elles nécessitent l'utilisation d'un catalyseur : dans le cas du phénol, la réaction est pratiquement totale entre 140 et 200°C en présence de 0,5% de carbonate de potassium. Le carbonate de propylène est un agent d'hydroxypropylation plus efficace que l'oxyde de propylène (211).

1.2.3. Pouvoir solvant

Le carbonate de propylène est un excellent solvant des composés organiques en particulier des hydrocarbures, alcools, phénols et de nombreux polymères (211). Il est miscible à la plupart des autres solvants organiques.

Certains composés minéraux sont très solubles dans le carbonate de propylène : c'est le cas des acides de LEWIS tels que $FeCl_3$, $AlCl_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, SbF_5. Les sels en partie organiques tels que les sels d'ammoniums quaternaires, sont assez solubles ; par contre, les sels ioniques purement minéraux le sont beaucoup moins, bien que le carbonate de propylène soit un milieu dissociant.

Des mesures de conductivité (107,155) et de produits de solubilité (28,51,107) montrent que de très nombreux sels et en particulier les halogénures sont bien moins solubles dans le carbonate de propylène que dans d'autres solvants organiques comme le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde dont les constantes diélectriques sont pourtant inférieures (36,7 et 48,9). Le faible pouvoir solvatant du carbonate de propylène à l'égard des espèces ioniques est vraisemblablement la cause de ce phénomène.

V. GUTMANN (95,98) a classé les solvants d'après la valeur de l'enthalpie de leur réaction avec un acide de LEWIS particulier, le pentachlorure d'antimoine, dans un milieu inerte (dichloroéthane).

$$D \text{ dissous} + SbCl_5 \text{ dissous} \rightleftharpoons D.SbCl_5 \text{ dissous} \qquad DN = \Delta H_{D.SbCl_5}$$

Solvant	DN
acétonitrile	14,1
sulfolanne	14,3
carbonate de propylène	15,1
carbonate d'éthylène	16,4
acétone	17,0
eau	∿ 18,0
diméthylformamide	26,6
diméthylsulfoxyde	29,8
hexaméthylphosphorotriamide	38,8

Ce "nombre donneur" DN, peut être utilisé pour comparer le pouvoir solvatant de divers milieux vis-à-vis des cations. A cet égard, le comportement du carbonate de propylène est voisin de celui de l'acétonitrile et du sulfolanne. Le "nombre donneur" met en évidence la différence importante du pouvoir solvatant envers les espèces cationiques, du carbonate de propylène et des solvants comme le diméthylsulfoxyde et l'hexaméthylphosphorotriamide.

On peut remarquer que le "nombre donneur" de l'eau est assez voisin de celui du carbonate de propylène alors que les composés ioniques sont beaucoup plus solubles dans l'eau que dans le carbonate de propylène. La solvatation des espèces anioniques est également à considérer : à l'inverse de l'eau le carbonate de propylène, solvant aprotonique, ne peut fortement solvater les anions accepteurs de liaisons hydrogène.

1.3. Utilisations du carbonate de propylène

1.3.1. en chimie organique

L'important pouvoir solvant du carbonate de propylène est mis en oeuvre dans de nombreux procédés industriels :

- dans l'industrie des matières plastiques pour dissoudre le nylon, le polyacrylonitrile ainsi que de nombreux autres polymères (211) ;
- dans l'industrie pétrolière pour extraire certains hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (14,91,146,211) ;
- dans l'industrie des gaz naturels pour éliminer des produits bruts, des composés minéraux tels que le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène (21,180,197,220).

Le carbonate de propylène est également employé pour extraire des phénols et des pesticides chlorés de leurs solutions aqueuses (198,219).

A notre connaissance, le carbonate de propylène n'a été que fort peu utilisé comme milieu réactionnel ; un seul type de synthèse y a pour le moment été effectué : celle d'halogénures d'ammoniums quaternaires à partir d'amines et d'halogénures d'alcoyle (40,132,143,215).

1.3.2. *en chimie minérale*

V. GUTMANN (95,98) a beaucoup étudié la chimie de coordination au sein du carbonate de propylène. Les caractéristiques intéressantes de ce solvant sont : grande constante diélectrique, "nombre donneur" relativement faible, absence d'autoprotolyse et enfin grande taille de la molécule. D'après V. GUTMANN, ce facteur stérique est responsable des différences de comportement du carbonate de propylène et de l'acétonitrile en chimie de coordination. Les réactions de formation de complexes entre des ligandes et des cations comme les métaux de transition ont été étudiées par plusieurs méthodes, polarographie et spectrophotométrie principalement. Les résultats de divers travaux sur la formation de complexes au sein du carbonate de propylène seront analysés dans le chapitre 4 du présent mémoire.

La faible solubilité du carbonate de propylène dans l'eau ainsi que la grande stabilité des complexes au sein du solvant, ont été mises à profit pour réaliser l'extraction de composés du phosphore (112), du molybdène (157) et du fer (205,206) de leurs solutions aqueuses.

1.2.2. *en électrochimie*

Les résultats de nombreuses recherches,dont les principales sont celles de W.S. HARRIS (107),ont montré l'intérêt présenté par le carbonate de propylène pour réaliser des batteries de grande puissance. Dans ce solvant aprotonique rendu facilement conducteur, un métal aussi réducteur que le lithium peut être utilisé comme électrode. Des mises au point récentes : celles de R. JASINSKI (114,118) et celle de J.N. BUTLER (32), analysent les avantages présentés par l'emploi du carbonate de propylène dans l'industrie des piles et accumulateurs.

R.N. ADAMS a préconisé l'utilisation du carbonate de propylène en électrochimie organique à la place de l'acétonitrile, du diméthylformamide ou du diméthylsulfoxyde (148,162). Ce solvant dissociant, chimiquement stable, peu toxique et non corrosif présente également l'intérêt d'avoir une grande viscosité qui, en réduisant la convection naturelle, permet la mise en oeuvre de techniques telles que la chronopotentiométrie et la voltammétrie cyclique.

1.4. Conclusion

Dissolvant des composés organiques et des électrolytes, stable, inerte chimiquement à l'égard de très nombreux solutés, non toxique, le carbonate de propylène est utilisé dans divers domaines industriels et surtout en électrochimie pour réaliser des batteries à haute énergie.

Milieu fortement dipolaire, le carbonate de propylène se différencie du diméthylsulfoxyde et des solvants aprotoniques voisins par son faible pouvoir solvatant des espèces cationiques. Cette caractéristique le rapproche de l'acétonitrile, du nitrométhane et du sulfolanne dont le pouvoir dissociant est cependant plus faible.

Le carbonate de propylène occupe donc une place particulière dans la série des solvants non-aqueux ; il constitue a priori un milieu intéressant pour effectuer des réactions chimiques et électrochimiques variées dont l'analyse peut permettre une meilleure compréhension des phénomènes de solvatation.

CHAPITRE 2

UTILISATION DU CARBONATE DE PROPYLENE EN ELECTROCHIMIE

2.1. Conductivité des solutions d'électrolytes

Préalablement aux études électrochimiques que nous désirions entreprendre dans le carbonate de propylène, il nous a semblé nécessaire de connaître l'état de dissociation des électrolytes en solution. En effet, le pouvoir solvatant du carbonate de propylène à l'égard des espèces ioniques étant vraisemblablement faible, les phénomènes d'association peuvent être importants et perturber les mesures électrochimiques faites dans ce solvant.

Les mesures conductimétriques effectuées dans le carbonate de propylène sont peu nombreuses. W.S. HARRIS (107) a calculé le degré d'association des iodures de sodium et de potassium et mesuré la conductivité des solutions saturées de divers sels. Y.C. WU et H.L. FRIEDMAN (217) ont montré que les perchlorates de lithium et de sodium sont des électrolytes forts, alors que les trifluoroacétates correspondants sont fortement associés. Selon R.M. FUOSS et coll. (84,85) le tétraphénylborate de tétrabutylammonium est totalement dissocié dans le carbonate de propylène. La dissociation du chlorure d'aluminium et la formation de $LiAlCl_4$ ont été suivies par conductimétrie (24). Notre travail étant en cours de réalisation (53), L.M. MUKHERJEE et D.P. BODEN (155) ont publié des résultats relatifs à la conductivité et à la viscosité des solutions d'halogénures et de perchlorates de lithium, tétraéthylammonium et tétrabutylammonium. Ils ont récemment complété ce travail (156) par l'évaluation des conductivités ioniques. Pour notre part, nous avons examiné le comportement en solution de sels que nous envisagions d'utiliser : perchlorates alcalins, perchlorates d'argent et de thallium, hexafluorophosphate de potassium et picrate de tétrabutylammonium.

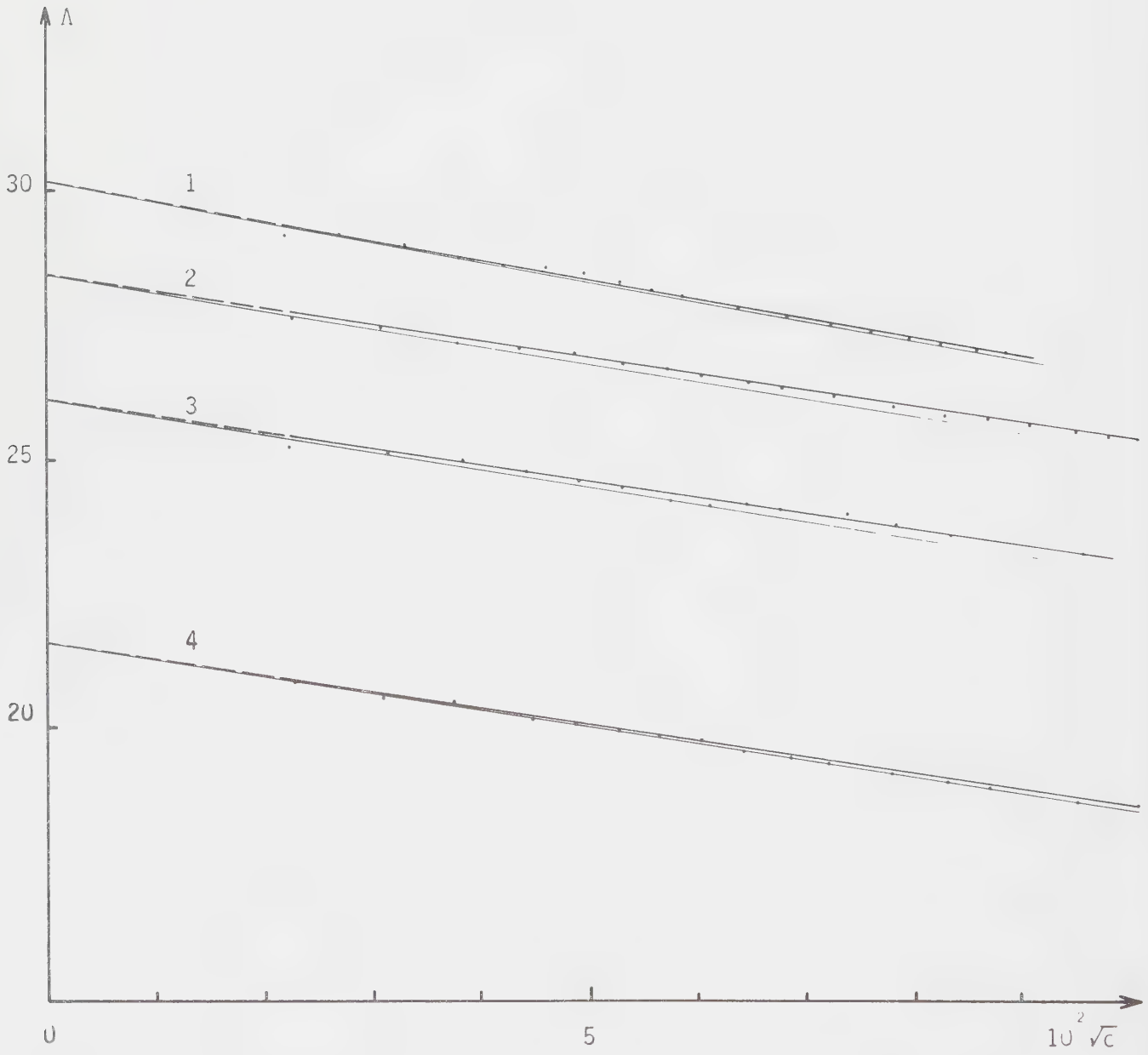


Figure 1 - Variations de la conductivité équivalente en fonction de la racine carrée de la concentration, pour les électrolytes :

1. $KClO_4$ 2. $NaClO_4$ 3. $LiClO_4$ 4. Bu_4NPi

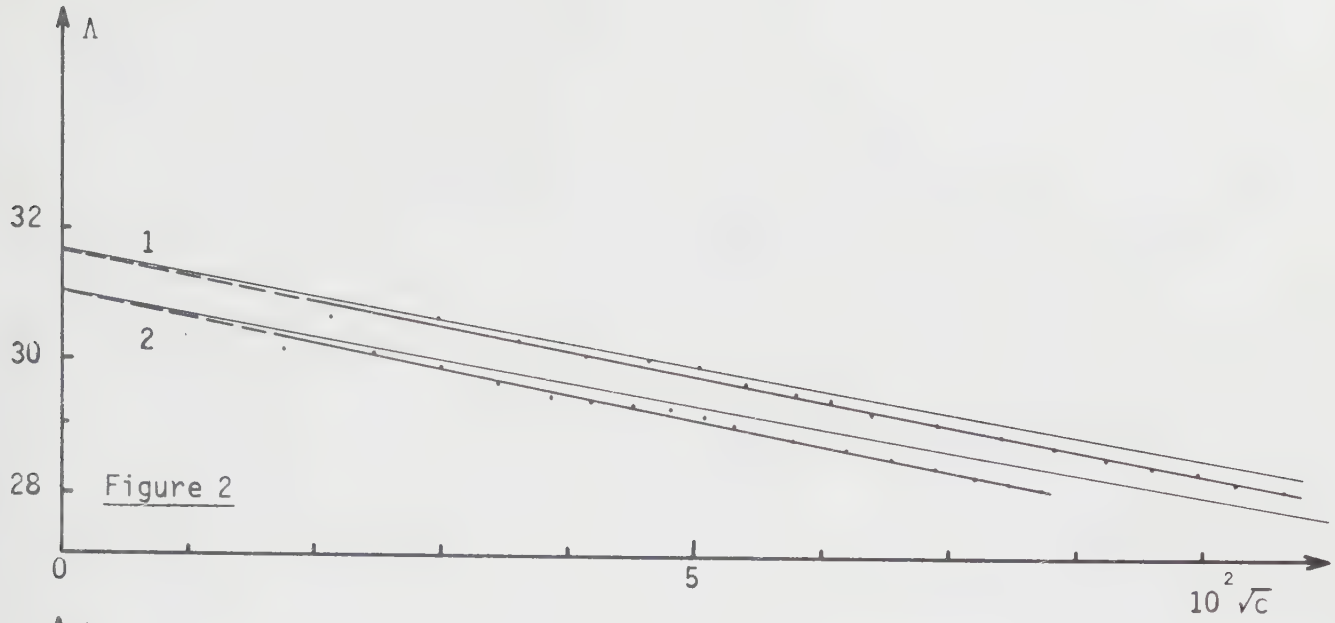


Figure 2

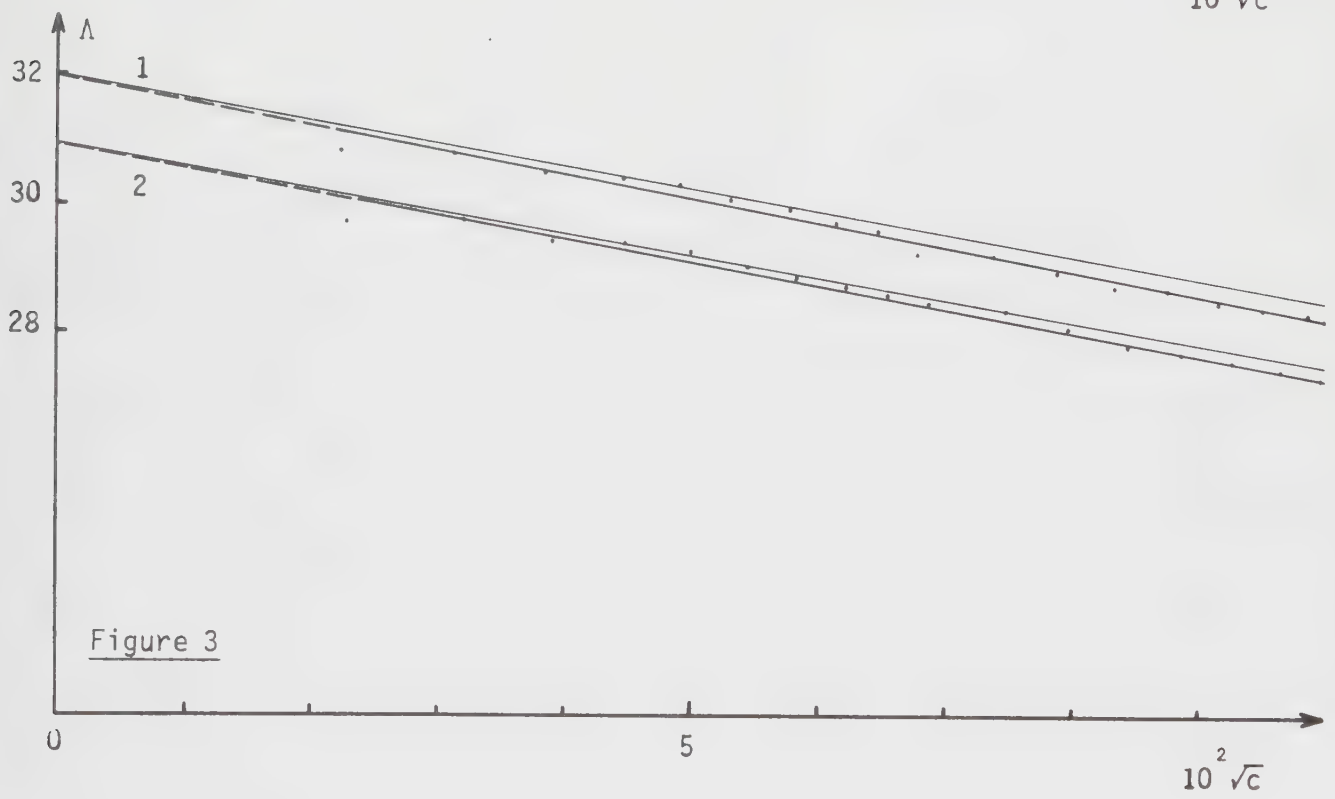


Figure 3

Figures 2 et 3 - Variations de la conductivité équivalente en fonction de la racine carrée de la concentration.

Figure 2 - pour les électrolytes 1. $CsClO_4$ 2. $RbClO_4$

Figure 3 - pour les électrolytes 1. $TlClO_4$ 2. $AgClO_4$

2.1.1. Conductivités équivalentes limites des sels à 25°C

Le but poursuivi étant de déceler l'existence éventuelle d'associations importantes de certains sels en solution, nous avons utilisé du matériel courant ; la précision de nos mesures est donc assez médiocre (environ 0,1 $ohm^{-1}.cm^{2}.mole^{-1}$ pour Λ_o). Nos résultats ont alors été exploités à l'aide de la formule de L. ONSAGER :

$$\Lambda = \Lambda_o - S\sqrt{C}$$

avec

$$S = \frac{0,820.10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} \Lambda_o + \frac{82,50}{\eta.(\varepsilon T)^{1/2}}$$

pour un électrolyte 1-1.
A 25°C, dans le carbonate de propylène :

$$\varepsilon = 64,7 \qquad \eta = 2,503 \text{ cP}$$

donc

$$S = 0,306 \ \Lambda_o + 23,732$$

Lorsque les sels sont des électrolytes forts, la droite expérimentale représentant $\Lambda = f(\sqrt{C})$ a une pente plus faible que celle qui est déduite de la formule précédente. Au contraire, lorsqu'il y a association, les points expérimentaux sont au-dessous de la pente théorique. On voit sur les figures 1,2 et 3 que, pour tous les électrolytes étudiés, les courbes représentatives de $\Lambda = f(\sqrt{C})$ sont des droites dont les pentes sont voisines des pentes théoriques calculées. Si les perchlorates de lithium, sodium et potassium sont totalement dissociés, il y a une très légère association entre l'ion perchlorate et les cations rubidium, césium, thallium et argent. Nous pouvons cependant considérer que tous ces électrolytes sont forts. Les valeurs de la conductivité équivalente limite Λ_o obtenues par extrapolation à dilution infinie, à partir de la formule de L. ONSAGER, sont rassemblées dans le tableau II :

TABLEAU II

Valeurs des conductivités équivalentes limites à 25°C ($ohm^{-1}.cm^2.mole^{-1}$)

Electrolytes	Λ_o	Electrolytes	Λ_o
$LiClO_4$	26,1	$AgClO_4$	30,9
$NaClO_4$	28,4	$TlClO_4$	32,0
$KClO_4$	30,1	KPF_6	29,1
$RbClO_4$	31,0	Bu_4NPi	21,6
$CsClO_4$	31,6		

La valeur trouvée pour la conductivité équivalente limite du perchlorate de lithium (26,1) est en très bon accord avec la mesure réalisée par L.M.MUKHERJEE et coll.(26,08);pour le perchlorate de potassium,il y a cependant une différence entre notre détermination (30,1) et celle de ces auteurs (30,75)(156).

Ces résultats tendent à confirmer le caractère dissociant du solvant. La dissociation totale des perchlorates étudiés est due à une solvatation relativement importante de l'anion par le carbonate de propylène ; en effet les halogénures de lithium présentent des phénomènes d'association, alors que le perchlorate de lithium est un électrolyte fort (155).

2.1.2. *Conductivités ioniques équivalentes*

Pour séparer les contributions de chacun des ions à la conductivité, nous avons adopté l'hypothèse proposée par R.M. FUOSS et E. HIRSCH (85) :

$$\lambda_o(Bu_4N^+) = \lambda_o(B\phi_4^-) = 8,57 \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{equiv.}^{-1}$$

Les valeurs des conductivités équivalentes limites du tableau II nous ont permis de calculer les conductivités ioniques équivalentes des cations métalliques et des anions ClO_4^-, PF_6^- et Pi^-. Les résultats de R.M. FUOSS et E. HIRSCH (85) d'une part et de L.M. MUKHERJEE et D.P. BODEN (155) d'autre part conduisent aux conductivités ioniques équivalentes des ions Br^-, Cl^- et Et_4N^+

TABLEAU III

Conductivités ioniques équivalentes et rayons de STOKES des ions à 25°C.

	Rayon cryst.	CP.		EC (121)		NM (42,216)		NB (42)		TMS (63)	
		λ_o	R_s	λ_o	R_s	λ_o	R_s	λ_o	R_s	λ_o	R_s
Li^+	0,68	6,5	5,1	7	5,3	55	2,4	-	-	4,3	1,9
Na^+	0,97	8,8	3,8	13	4,6	58	2,25	16,0	2,8	3,6	2,3
K^+	1,33	10,5	3,1$_5$	15	4,0	60	2,2	17,5	2,5	4,0	2,1
Rb^+	1,47	11,4	2,9	16	3,9	-	-	-	-	4,2	2,0
Cs^+	1,67	12,0	2,8	17	3,6	-	-	-	-	4,3	1,9
Ag^+	1,26	11,3	2,9	-	-	52	2,5	-	-	4,5	1,8
Tl^+	1,47	12,4	2,7	-	-	60	2,2	-	-	-	-
Et_4N^+	4,0	13,0	2,5	16	-	47,6	2,7	16,1	2,8	4,0	2,1
Bu_4N^+	4,95	8,6	3,9	10	-	34	3,8$_5$	11,5	3,8$_5$	2,8	3,0
$B\phi_4^-$	4,8	8,6	3,9	-	-	-	-	10,8	4,1	-	-
Cl^-	1,81	18,5	1,8	-	-	62,5	2,1	22,7	2,0	9,3	0,9
Br^-	1,95	20,0	1,6$_5$	26,5	-	62,9	2,1	21,9	2,0	8,9	0,9
ClO_4^-	2,4	19,6	1,7	26	-	64	2,0	17,7	2,5	6,7	1,2
PF_6^-	2,7	18,6	1,8	-	-	-	-	-	-	5,9	1,4
Pi^-	4,3	13,0	2,5	-	-	44	3,0	16,3	2,7	-	-
t(°C)		25		40		25		25		30	
n(P)		0,02503		0,01850		0,00627		0,01839		0,0987	

L.M. MUKHERJEE et coll. (156) ont utilisé une hypothèse différente de celle des auteurs précédents ; ils ont supposé que les mobilités des ions tétraisoamylborate et tétraisoamylammonium sont égales. Ceci semble être vérifié car il y a un très bon accord entre les résultats qui en découlent et ceux obtenus à partir de la mesure du nombre de transport de l'anion perchlorate au moyen de la pile de concentration :

$$Li(Hg)/LiClO_4(C_1)//LiClO_4(C_2)/Li(Hg)$$

D'après ces auteurs, la conductivité ionique limite de l'ion tétrabutylammonium serait de 9,4 $ohm^{-1}.cm^2.equiv.^{-1}$.

Les valeurs de λ_o obtenues pour les différents ions nous ont permis de calculer les rayons des ions en solution à partir de la formule de STOKES :

$$R_s = 0,82.\lambda_o^{-1}.\eta_o^{-1}$$

R_s étant le rayon exprimé en Å, λ_o la conductivité ionique limite et η_o la viscosité du solvant exprimée en Poise.

Les données relatives aux espèces ioniques sont réunies dans le tableau III.

A titre de comparaison figurent dans ce tableau les mobilités ioniques et les rayons de STOKES des ions dans le carbonate d'éthylène (CE) solvant analogue au carbonate de propylène, ainsi que dans le nitrométhane (NM), le nitrobenzène (NB) et le sulfolanne (TMS) qui présentent des propriétés voisines de celles du carbonate de propylène quant à la solvatation.

Les résultats mettent en évidence le rôle important de la viscosité du solvant ; les ions sont peu mobiles dans le carbonate de propylène qui est un liquide relativement visqueux à 25°C.

Les conductivités ioniques limites des ions alcalins croissent dans l'ordre des numéros atomiques, ce qui traduit une solvatation plus importante des espèces cationiques de faible rayon cristallographique. Les ions rubidium et thallium qui ont le même rayon cristallographique (1,47 Å) n'ont pas la même mobilité ionique ; ceci est dû à la différence de structure électronique des deux ions.

Les anions perchlorate, chlorure, bromure et hexafluorophosphate dont les rayons cristallographiques sont voisins, ont des conductivités ioniques pratiquement identiques ; les ions picrate et tétraphénylborate, beaucoup plus volumineux, sont moins mobiles.

Le modèle de STOKES, très schématique, ne peut rendre compte de la réalité des phénomènes. Il conduit très souvent à des valeurs de rayons des ions solvatés qui sont manifestement fausses : dans tous les solvants, le rayon des ions ammoniums quaternaires ainsi calculé est inférieur au rayon cristallographique ; dans les carbonates de propylène et d'éthylène, les rayons des anions sont trop faibles et une erreur, même importante, sur la valeur (soit expérimentale, soit due à la non-validité de l'hypothèse de FUOSS) ne peut expliquer cette anomalie. Cependant, bien que l'on ne puisse leur accorder de valeur absolue, les rayons hydrodynamiques ainsi obtenus permettent de comparer les comportements d'ions d'une même famille dans divers solvants. Les ions Ag^+ et Tl^+ ainsi que les ammoniums quaternaires ont des rayons peu différents dans les solvants considérés. Par contre, dans le carbonate de propylène (et dans le carbonate d'éthylène) les rayons des ions alcalins sont nettement différents alors que dans les autres solvants ces rayons sont voisins. En outre, les ions alcalins solvatés, et tout particulièrement le lithium, sont très volumineux dans le carbonate de propylène.

Malgré son faible pouvoir solvatant, le carbonate de propylène est très dissociant. On dispose dans le solvant de nombreux électrolytes forts pouvant être utilisés lors d'études électrochimiques, afin d'obtenir notamment des solutions de force ionique constante.

2.2. Electrodes de référence

De nombreux auteurs (81,97,100,101,102,132,148,162,163,170,196) ont utilisé l'électrode au calomel saturé, aqueuse, comme électrode de comparaison dans le carbonate de propylène. Le potentiel de jonction entre les milieux aqueux et organique dépend de la nature et de la concentration des électrolytes supports ; de ce fait, il est mal connu et varie avec les conditions expérimentales. Nous avons constaté la diffusion du chlorure de potassium vers la phase organique ; le sel, peu soluble dans le solvant aprotonique (5.10^{-4}M) (107) cristallise à la jonction. De plus, la présence de traces d'eau dans le carbonate de propylène modifie beaucoup le comportement du solvant. Pour ces diverses raisons, nous avons recherché un système de référence fonctionnant dans le solvant lui-même.

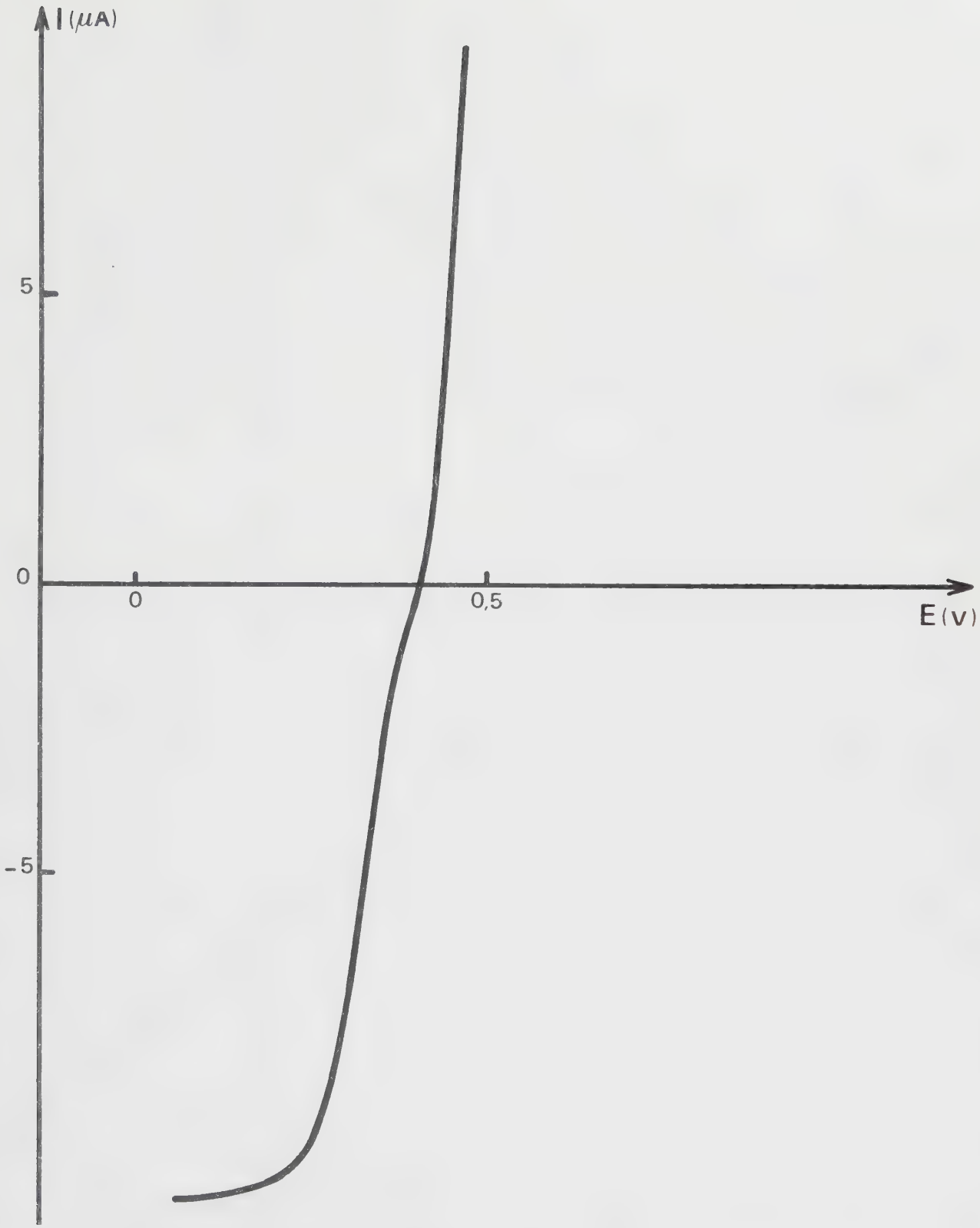


Figure 4 - Courbe voltampérométrique du système Ag/Ag^+
Electrode d'argent
$AgClO_4$ 0,01 M ; Et_4NClO_4 0,1 M.

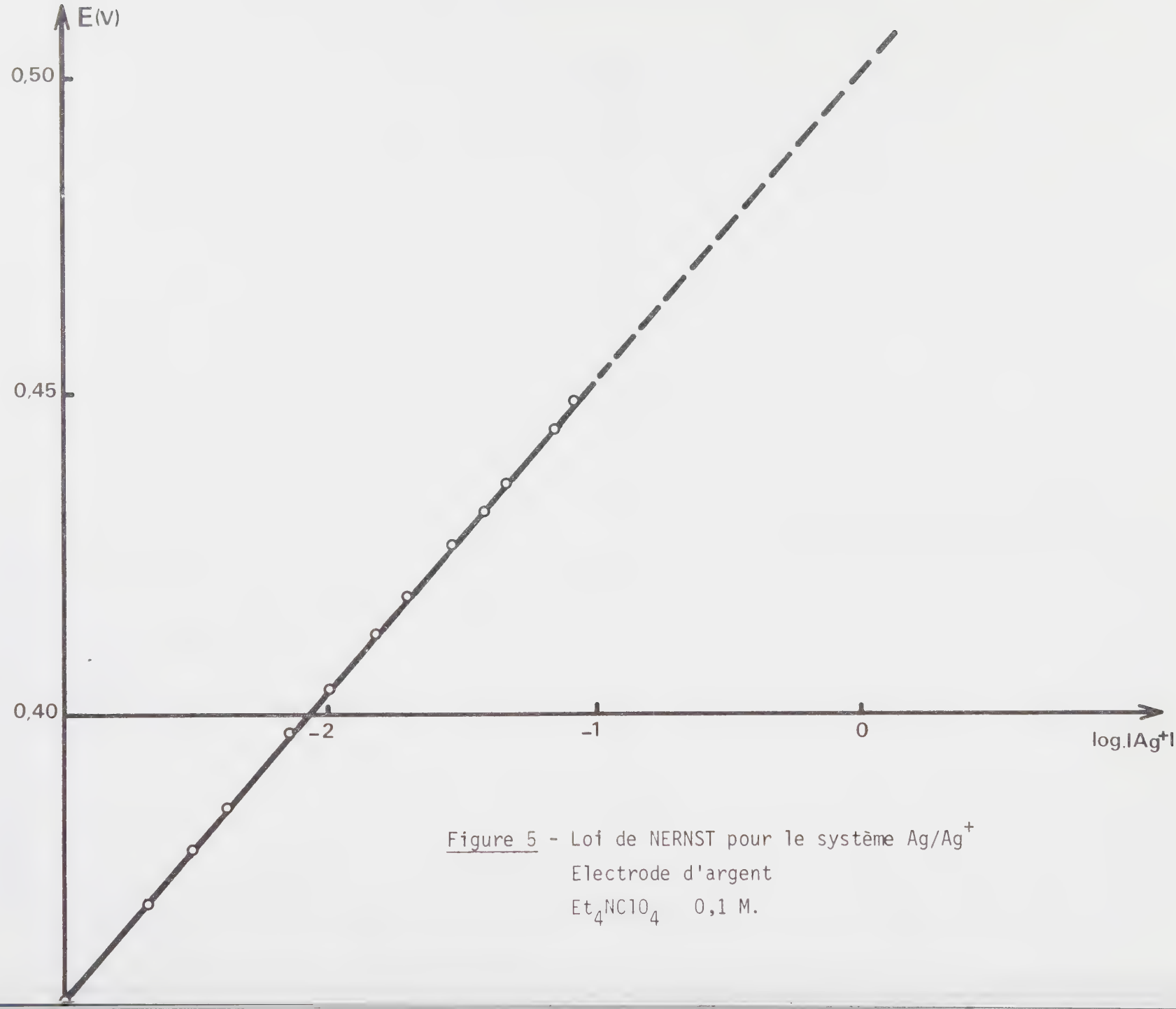


Figure 5 - Loi de NERNST pour le système Ag/Ag^+
Electrode d'argent
Et_4NClO_4 0,1 M.

J.N. BUTLER (32) a résumé les résultats obtenus par de nombreux auteurs dans le carbonate de propylène. L'électrode de comparaison $Li_{\downarrow}/Li^{+}$ est très utilisée (26,31,151,195,200) ; comme l'électrode $Na_{\downarrow}/Na^{+}$, elle est réversible (152). Le fonctionnement d'électrodes du second type a également été étudié : $Li_{\downarrow}/LiCl_{\downarrow},Cl^{-}$, (34), $Tl(Mg)/TlX_{\downarrow}$, X^{-}(7,190,191,209), $Hg_{\downarrow}/Hg_2X_{2\downarrow},X^{-}$ (82,174). Le comportement de ces électrodes de référence est satisfaisant. Cependant les métaux alcalins ne peuvent être employés qu'en milieu parfaitement anhydre ; quant au thallium, il doit être manipulé avec précautions. Nous avons cherché à réaliser des électrodes de référence plus couramment utilisables. Après avoir testé le système $Ag_{\downarrow}/Ag^{+}$, nous avons également étudié le comportement d'une électrode du troisième type : Pt/ferrocène, ion ferricinium.

2.2.1. Etude du système oxydo-réducteur $Ag_{\downarrow}/Ag^{+}$

A la suite de V.A. PLESKOV (176) qui l'a choisi comme système de référence dans l'acétonitrile, le couple $Ag_{\downarrow}/Ag(I)$ a été utilisé pour la comparaison des potentiels dans divers solvants. Depuis notre travail (51) et celui de J.N. BUTLER (28,32), le comportement de cette électrode de comparaison a fait l'objet d'une autre publication (123).

Pour cette étude nous avons choisi le perchlorate d'argent qui est un électrolyte fort dans le carbonate de propylène (cf. chap.2,§2-1). Sur la figure 4 est représentée la courbe voltampérométrique du système $Ag_{\downarrow}/Ag^{+}$ sur électrode d'argent dans le carbonate de propylène en milieu perchlorate d'ammonium quaternaire (Et_4NClO_4 0,1M). La vague de réduction des ions Ag^{+} est une vague de diffusion dont la hauteur est proportionnelle à leur concentration en solution. L'analyse mathématique des courbes intensité-potentiel montre que le système $Ag_{\downarrow}/Ag^{+}$ n'est pas rigoureusement réversible ; la pente de la droite représentant $E = f\{\log(i-i_{Ag^{+}})\}$ est de 0,125 V au lieu de 0,059 V. Cependant, les potentiels à courant nul suivent la loi de NERNST, la courbe $E = f\{\log(Ag^{+})\}$ est une droite de pente 0,058 pour des concentrations en argent(I) variant de 10^{-3} à $8{,}5.10^{-2}$M (pente théorique à 22°C, 0,0586) (figure 5). J.N. BUTLER (28) avait déjà signalé ce résultat. L'électrode d'argent est donc indicatrice de la concentration des ions Ag^{+} en solution dans le carbonate de propylène.

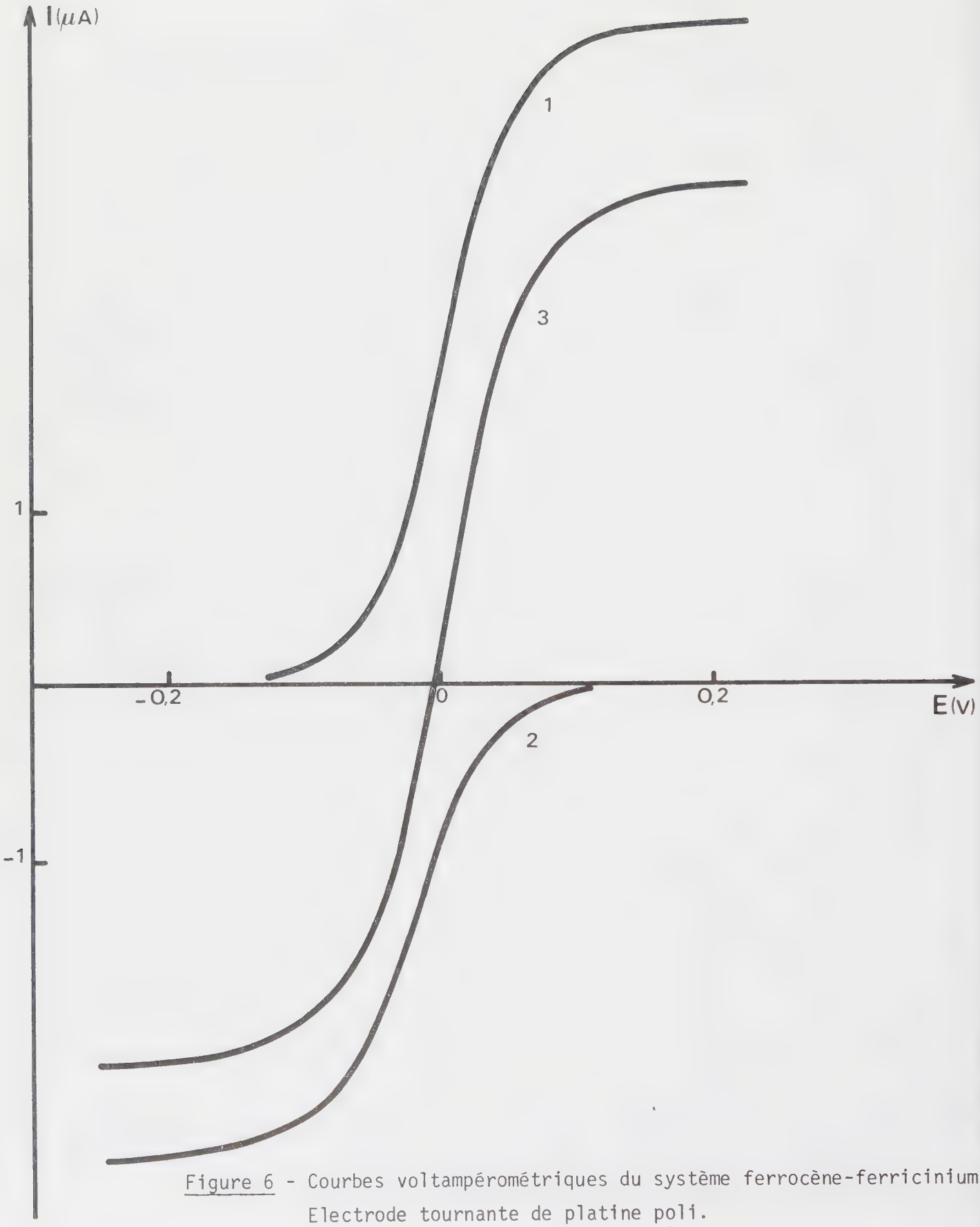


Figure 6 - Courbes voltampérométriques du système ferrocène-ferricinium
Electrode tournante de platine poli.

Courbe 1 : $LiClO_4$ 0,1 M, ferrocène $4{,}2.10^{-3}$ M

Courbe 2 : $LiClO_4$ 0,1 M, perchlorate de ferricinium $4{,}2.10^{-3}$ M

Courbe 3 : $LiClO_4$ 0,1 M, ferrocène $3{,}7.10^{-3}$ M, perchlorate de ferricini
$3{,}7.10^{-3}$M.

Nous avons vérifié, en le comparant au potentiel de demi-vague du ferrocène, que le potentiel d'une électrode d'argent plongeant dans une solution de perchlorate d'argent 10^{-2}M reste stable à 1 mV près, pendant un temps supérieur à un mois. Entre plusieurs électrodes nouvellement préparées, les différences de potentiel sont de l'ordre du millivolt.

L'électrode de référence que nous avons couramment utilisée est constituée par la demi-pile :

$Ag_{\downarrow}/AgClO_4$ 0,1M, Et_4NClO_4 0,1M

Par rapport à cette électrode de référence, la valeur du potentiel normal apparent du système oxydo-réducteur $Ag_{\downarrow}/Ag^+$ à la force ionique 0,1M. est égale à : E^o = 0,115 V.

2.2.2. *Etude du comportement électrochimique du couple ferrocène-ferricinium*

Il est assez rare de pouvoir mettre en présence dans un solvant les deux constituants de ce couple à des concentrations équivalentes. Dans le carbonate de propylène, le ferrocène est suffisamment soluble et la préparation de solutions de titre connu en perchlorate de ferricinium étant aisée, nous avons pu étudier par voltampérométrie et par potentiométrie à l'électrode de platine poli, le comportement du système ferrocène-ferricinium.

a) Etude voltampérométrique

Sur la figure 6 sont représentées les courbes d'oxydation et de réduction du ferrocène, du perchlorate de ferricinium et du mélange équimoléculaire de ces deux espèces. La hauteur des vagues est proportionnelle à la concentration des espèces électroactives. Le comportement du couple ferrocène-ferricinium semble être celui d'un système rapide. Cependant l'analyse mathématique des courbes montre que l'échange électronique n'est pas tout à fait réversible ; on obtient, en effet, des pentes de 0,067 V/log et de 0,075 V/log pour les transformées logarithmiques correspondant respectivement à la courbe d'oxydation du ferrocène et au voltampérogramme du système ferrocène-ferricinium. Cet écart par rapport à la réversibilité

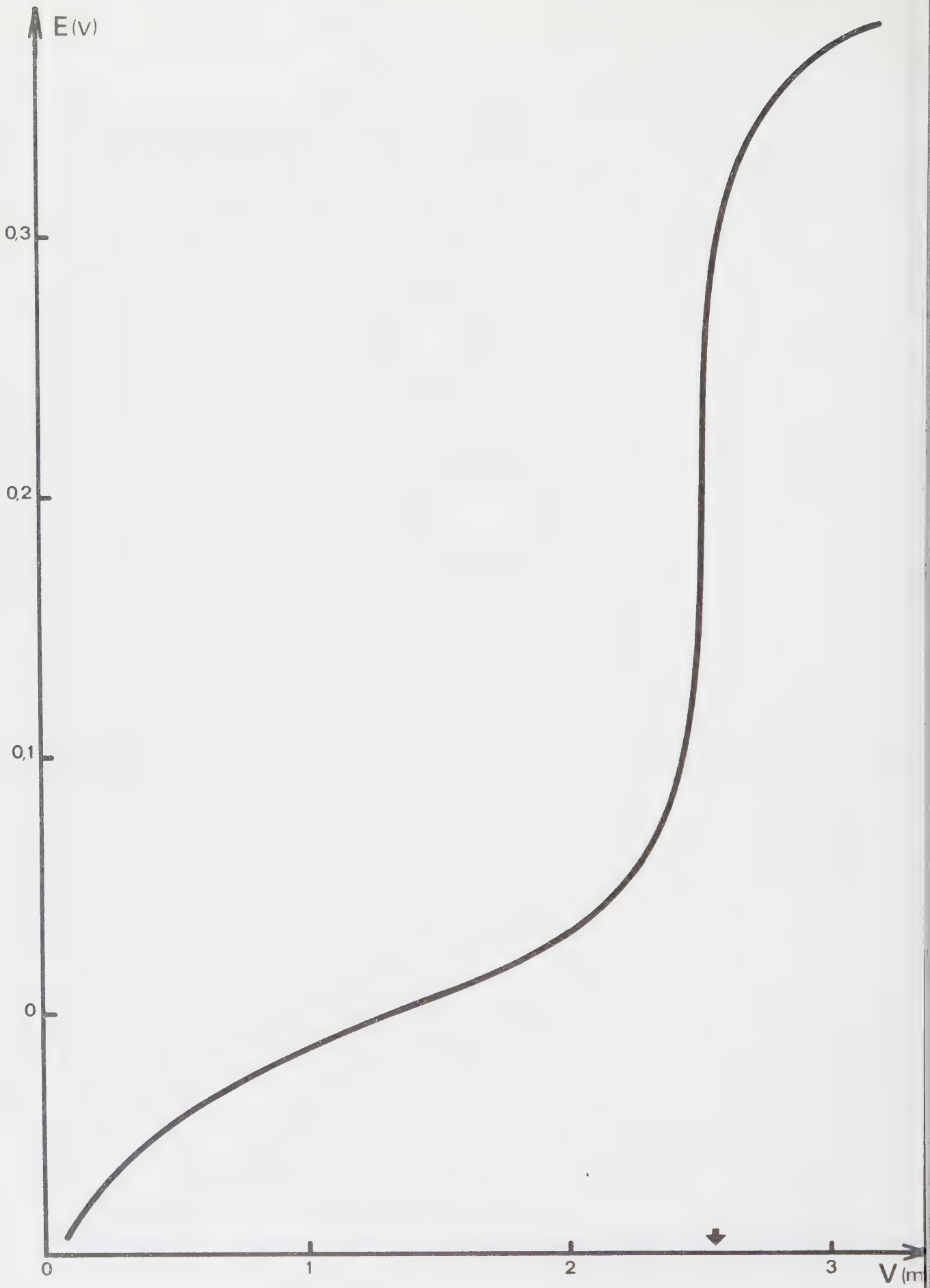


Figure 7 - Titrage potentiométrique d'une solution de ferrocène 0,04 M par du perchlorate d'argent 0,47 M.
Electrode de platine poli.

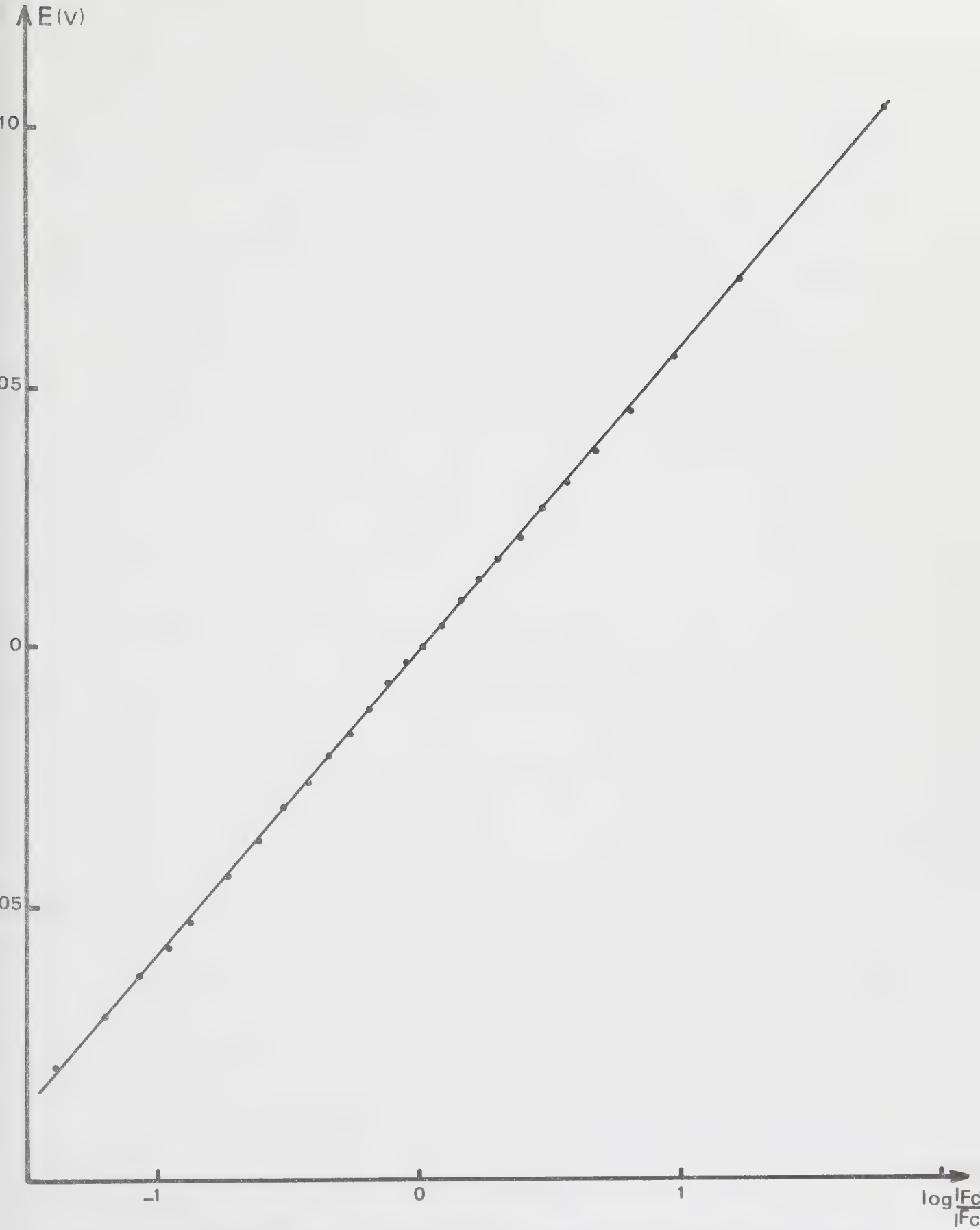


Figure 8 - Loi de NERNST pour le couple ferrocène-perchlorate de ferricinium. Electrode de platine poli.

est également observé en voltammétrie cyclique : la différence entre les potentiels des pics d'oxydation et de réduction est de 0,100 V au lieu de 0,060 V.

b) Etude potentiométrique

Bien que le couple ferrocène-ferricinium ne soit pas un système réversible au sens rigoureux du terme, la loi de NERNST est cependant suivie. Nous l'avons vérifié en étudiant les variations du potentiel de la demi-pile : platine/ferrocène, perchlorate de ferricinium , lorsque le rapport des concentrations des deux antagonistes varie. L'ion ferricinium est obtenu par oxydation quantitative du ferrocène par le perchlorate d'argent. La figure 7 représente la courbe de titrage potentiométrique du ferrocène par le perchlorate d'argent, la réaction de titrage étant :

$$Fc + Ag^+ \rightleftharpoons Fc^+ + Ag$$

La courbe représentant $E = f(\log\left|\frac{Fc^+}{Fc}\right|)$ est une droite de pente 0,058 V/log (figure 8).

Par rapport à l'électrode de référence Ag/Ag^+ 0,1M, le potentiel normal apparent du couple ferrocène-ferricinium est :

$$E^o(Fc) = (-0,385 \pm 0,005)V$$

ce qui donne

$$E^o(Ag) - E^o(Fc) = (0,501 \pm 0,015)V$$

La demi-pile

$$Pt/Fc\ 0,01M,\ FcClO_4\ 0,01M,\ Et_4NClO_4\ 0,1M$$

peut être prise comme électrode de comparaison dans le carbonate de propylène.

Par rapport aux autres électrodes de référence utilisées dans le solvant, cette électrode du troisème type présente certains avantages :

- on peut penser que les deux antagonistes du couple oxydo-réducteur diffuseront de la même façon à travers la jonction, ce qui n'aura pas d'influence sur le potentiel de la demi-pile. De plus, les solutions de ferrocène et de perchlorate de ferricinium sont colorées, ce qui rend la diffusion facilement repérable;

- les variations de la teneur en eau du solvant affecteront moins le potentiel de l'électrode de référence que dans le cas d'une électrode du type $M_{\downarrow}/M^{n+}$, surtout si le métal est un alcalin.

Nous avons utilisé certaines de ces électrodes de référence pendant plusieurs semaines, sans constater de variations de plus de 0,005 V de leur potentiel qui ,lorsque les deux constituants sont en concentrations égales, est en première approximation le potentiel normal du couple ferrocène-ferricinium.

En comparant nos mesures de potentiels de demi-vague de réduction polarographique des cations alcalins et celles réalisées par V. GUTMANN (97,100) par rapport à l'électrode au calomel saturé, aqueuse, on déduit que la force électromotrice de la pile :

E.C.S.,aqueuse//CP,Et_4NClO_4 0,1M, Fc 0,01M, $FcClO_4$ 0,01M/Pt

est de 0,36 V. La mesure directe, perturbée par la diffusion et la cristallisation du chlorure de potassium au niveau de la jonction, conduit à la valeur de (0,36 ± 0,02)V.

Toutes les valeurs de potentiel données par la suite sont rapportées à l'électrode de référence $Pt/Fc,Fc^+$.

2.3. Etude du domaine d'électroactivité

Bien que certains travaux aient révélé l'intérêt du carbonate de propylène en électrochimie (75,148,162), aucune étude systématique du domaine d'électroactivité du solvant n'avait été effectuée. Nous avons examiné le comportement électrochimique de solutions anhydres de divers électrolytes aux électrodes de platine poli, platine platiné, graphite, argent et mercure. Des expériences préliminaires ayant montré l'influence importante de la teneur en eau du milieu sur l'étendue du domaine, il nous a paru indispensable de préciser ce point particulier. Le pouvoir solvatant du carbonate de propylène vis-à-vis des espèces ioniques étant faible, les sels pouvant servir d'électrolytes supports sont en nombre limité ; cependant nous avons utilisé des perchlorates (d'alcalins et d'ammoniums quarternaires) et des halogénures d'ammoniums quaternaires qui sont totalement dissociés dans le solvant (cf.§2-1).

Les valeurs des potentiels des limites anodiques et cathodiques ainsi que l'étendue totale du domaine en présence de divers électrolytes supports sont rassemblées dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Domaine d'électroactivité du carbonate de propylène en milieu anhydre

Electrolyte	Electrode	Lim.cath. (volt)	Lim.anod. (volt)	Domaine (volt)
$LiClO_4$ 0,1M	Pt	- 3,2$_5$	2,6$_5$	5,9
	Pt platiné	- 3,2$_5$	2,5	5,7
	G	- 3,2$_5$	2,6	5,8
	Ag	- 3,2$_5$	0,4	3,6
	Hg	- 2,1	0,5	2,6
$NaClO_4$ 0,1M	Pt	- 3,3$_5$	2,6$_5$	6,0
	Pt platiné	- 3,3$_5$	2,5	5,8
	G	- 3,2$_5$	2,6	5,8
	Ag	- 3,2$_5$	0,4	3,6
	Hg	- 2,1	0,5	2,6
$KClO_4$ 0,08M	Pt	- 3,2	2,6$_5$	5,8
	Pt platiné	- 3,2	2,5	5,7
	G	- 3,2	2,6	5,8
	Ag	- 3,2	0,4	3,6
	Hg	- 2,1	0,5	2,6
KPF_6 0,1M	Pt	- 3,2	3,6	6,8
	Pt platiné	- 3,2	2,9	6,1
	G	- 3,2$_5$	2,8$_5$	6,1
	Ag	- 3,2$_5$	0,4	3,6
	Hg	- 2,1	0,5$_5$	2,6
Et_4NCl 0,1M	Pt	- 2,8	0,5$_5$	3,3
	Pt platiné	- 2,6	0,4	3,0
	G	- 3,0	0,4	3,4
	Ag	- 2,9	- 0,6$_5$	2,3
	Hg	- 3,2	- 0,8$_5$	2,4
Bu_4NBr 0,1M	Pt	- 3,7	+ 0,3$_5$	4,1
	Pt platiné	- 3,6	+ 0,1	3,7
	G	- 3,4	+ 0,1$_5$	3,6
	Ag	- 3,4	- 0,5$_5$	2,8
	Hg	- 3,5	- 0,8$_5$	2,7

N.B. Les potentiels donnés comme limites sont ceux pour lesquels la densité de courant à l'électrode atteint 1 mA/cm^2.

2.3.1. *Etendue du domaine d'électroactivité en milieu anhydre*

Dans les milieux que nous avons considérés comme anhydres la teneur en eau est de l'ordre de 20 mg par litre, soit 0,001M.

a) Electrodes de platine poli, platine platiné et graphite

Ces trois électrodes donnent des résultats analogues aussi bien en oxydation qu'en réduction.

α) domaine anodique

Il est toujours limité par l'oxydation de l'anion de l'électrolyte support.

Les ions chlorure et bromure sont oxydés vers 0,4 V au degré d'oxydation 0. Par ailleurs (cf. chap.3), nous avons vérifié que les ions halogénure (tout au moins les ions iodure et bromure) sont oxydés à l'état d'ions trihalogénure, puis d'halogène, la réaction qui limite le domaine est donc :

$$3\ X^- - 2e^- \rightleftharpoons X_3^-$$

Les anions perchlorate et hexafluorophosphate permettent d'atteindre des potentiels élevés en oxydation. A titre d'exemple, les limites anodiques sur platine poli en présence de perchlorates (2,6$_5$V) ou d'hexafluorophosphate de potassium (3,6V) sont représentées sur la figure 9. La différence de 1V entre les deux limites est due au fait que l'anion perchlorate est oxydable dans le carbonate de propylène. En effet, en milieu hexafluorophosphate de potassium, en présence de perchlorate, on met en évidence une vague d'oxydation de cet anion. Comme il a été proposé dans de nombreux autres solvants (l'acétonitrile (147) et le nitrométhane (36) par exemple), le mécanisme primaire de l'oxydation serait : $ClO_4^- - e^- \rightleftharpoons ClO_4^{\cdot}$; ce radical étant très instable, le produit final est sans doute le dioxyde de chlore (37).

Nous pensons que c'est également l'oxydation de l'anion PF_6^- qui limite le domaine lorsque l'électrolyte support est l'hexafluorophosphate de potassium. En effet, après électrolyse au potentiel de la limite anodique, on met en évidence la présence de fluorure, correspondant à une destruction de l'anion PF_6^-.

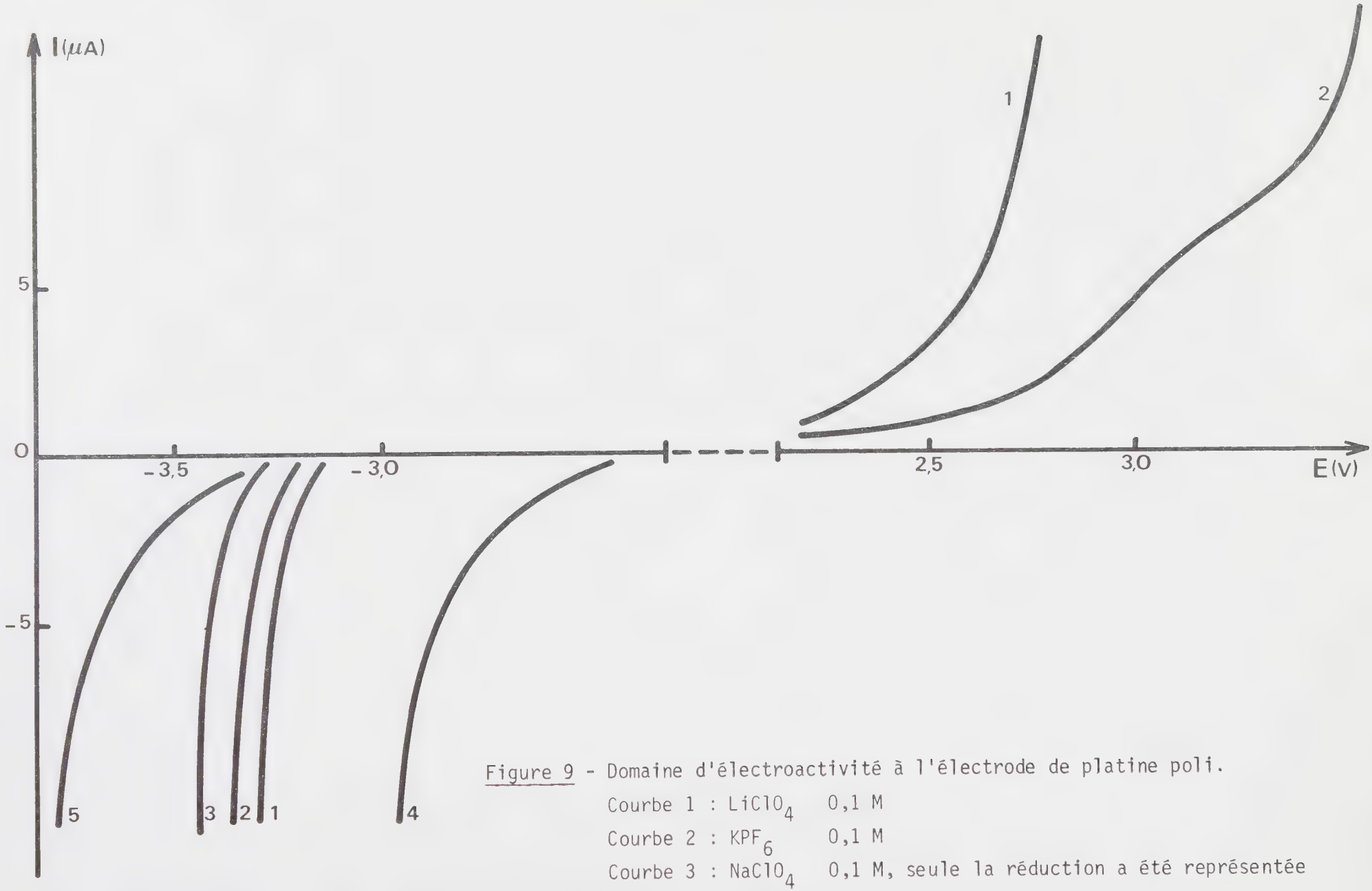


Figure 9 - Domaine d'électroactivité à l'électrode de platine poli.

Courbe 1 : $LiClO_4$ 0,1 M

Courbe 2 : KPF_6 0,1 M

Courbe 3 : $NaClO_4$ 0,1 M, seule la réduction a été représentée

Courbe 4 : Et_4NCl 0,1 M, " " " " "

Courbe 5 : Bu_4NBr 0,1 M, " " " " "

β) domaine cathodique (figure 9)

Lorsque l'électrolyte indifférent est un sel alcalin, le domaine est limité par la réduction du cation, le métal se déposant à la surface de l'électrode ; ce mécanisme de réduction est confirmé par la redissolution anodique du métal déposé. Les potentiels de dépôt des trois alcalins sont très voisins ; ils se situent entre - 3,2$_5$V et - 3,3$_5$V. Il n'y a pas de réduction chimique du solvant par le sodium, le lithium et le potassium (75). Ce passage des cations alcalins à l'état métallique a déjà été montré par certains auteurs (20,26,107,199).

Le cation tétrabutylammonium permet d'atteindre des potentiels plus négatifs que le tétraéthylammonium. Nous ne sommes cependant pas en mesure de préciser le mécanisme exact de réduction de ces ammoniums quaternaires. Après électrolyse à intensité constante d'une solution de tétrabutylammonium sur électrode de platine poli, la solution contient des ions hydroxyle identifiés par comparaison du polarogramme de la solution après électrolyse et du polarogramme d'une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium dans le solvant. Les ions hydroxyle proviennent de la réduction de l'eau résiduelle. La teneur en eau du milieu pendant l'électrolyse n'est en effet pas négligeable car il est nécessaire de maintenir un barbotage d'azote durant l'expérience ; malgré les précautions prises, ce dispositif introduit de l'eau dans la cellule d'électrolyse.

Le carbonate de propylène est donc également stable en réduction ; nous n'avons jamais mis en évidence la limitation du domaine cathodique par réduction du solvant. Cependant, d'après A.N. DEY et B.P. SULLIVAN (66), aux faibles densités de courant (2 mA/cm^2), en présence de $LiClO_4$ comme électrolyte support, il y a réduction du carbonate de propylène en propylène et ion carbonate vers - 2,7V par rapport à notre électrode de référence. Aux plus fortes densités de courant, le dépôt du lithium devient la réaction électrochimique prépondérante.

b) Electrode d'argent

Les résultats sont donnés dans le tableau IV.

En présence de perchlorate et d'hexafluorophosphate, le domaine est limité par l'oxydation du métal de l'électrode :

$$Ag_{\downarrow} - e^- \rightleftharpoons Ag^+$$

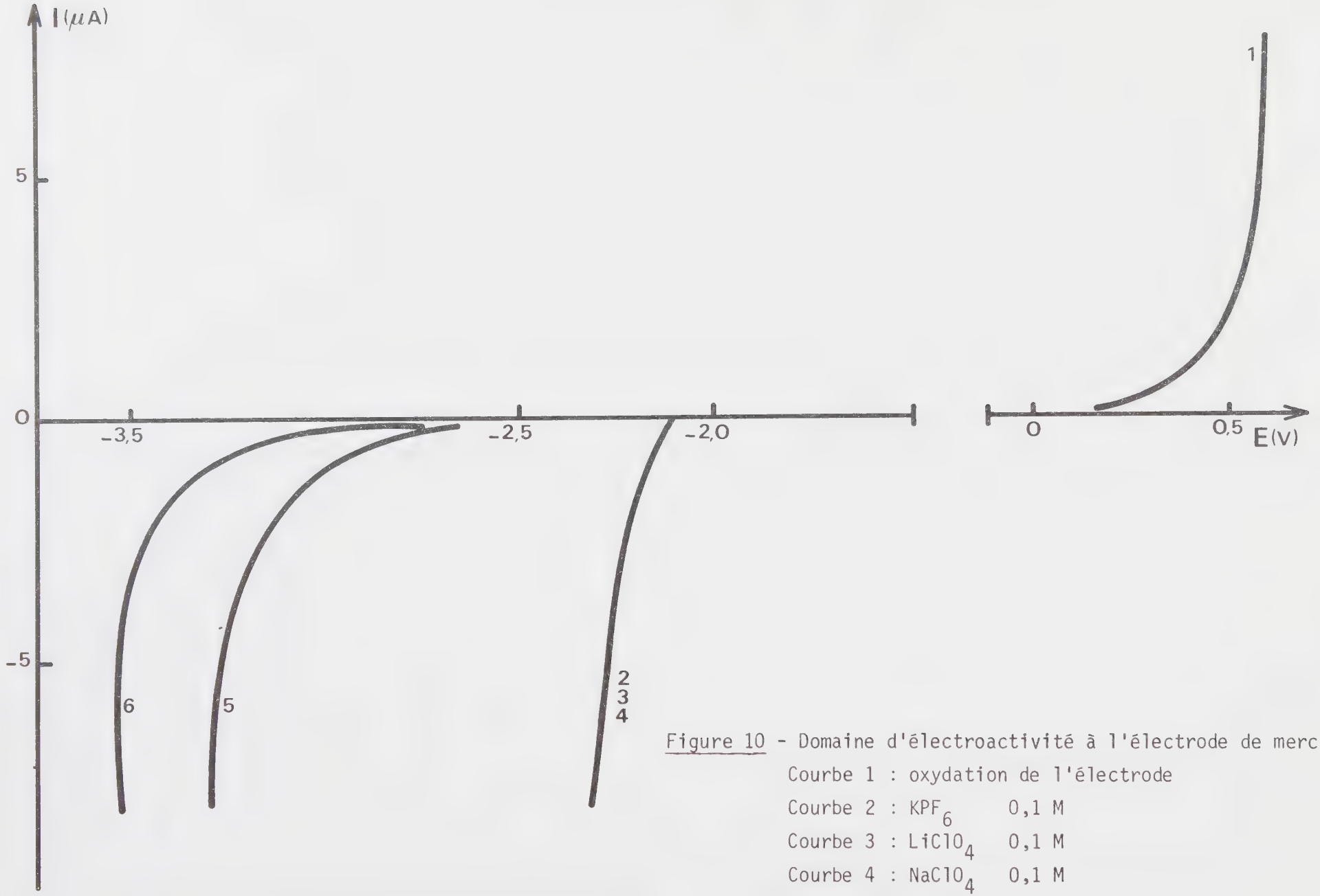


Figure 10 - Domaine d'électroactivité à l'électrode de mercure.

Courbe 1 : oxydation de l'électrode

Courbe 2 : KPF_6 0,1 M

Courbe 3 : $LiClO_4$ 0,1 M

Courbe 4 : $NaClO_4$ 0,1 M

Courbe 5 : Et_4NClO_4 0,1 M

Courbe 6 : Bu_4NClO_4 0,1 M

Lorsque l'électrolyte support est un sel dont l'anion complexe la particule Ag^+, la limite anodique du domaine est déplacée vers les potentiels plus négatifs. C'est ainsi qu'en milieu non complexant, l'électrode d'argent est oxydée vers 0,4 V alors qu'en milieu chlorure ou bromure le domaine est limité vers - 0,65 V ; la réaction limitant le domaine est :

$$Ag_{\downarrow} + 2\ X^- - e^- \rightleftharpoons AgX_2^-$$

Ces complexes anioniques de l'argent sont en effet très stables dans le carbonate de propylène (28,51).

En réduction, le comportement de l'électrode d'argent est en tous points identique à celui des électrodes de platine poli, platine platiné et graphite.

c) Electrode de mercure

Le domaine à l'électrode de mercure est représenté sur la figure 10, les valeurs des potentiels des différentes limites étant notées dans le tableau IV.

En milieu non complexant le domaine anodique est limité par l'oxydation du métal de l'électrode vers 0,5 V. Cette oxydation conduit aux espèces Hg_2^{2+} et Hg^+, l'ion mercureux étant l'espèce prépondérante (résultats non publiés). En présence d'anion complexant cette oxydation est favorisée ; l'électrode de mercure est oxydée vers - 0,85 V dans une solution de chlorure ou de bromure 0,1M.

Le carbonate de propylène est également stable en réduction à l'électrode de mercure.

C'est le cation tétrabutylammonium qui offre le plus grand domaine cathodique. Il est réduit sur mercure sensiblement au même potentiel que sur platine. Le produit de la réduction d'une solution d'un sel d'ammonium quaternaire est l'ion hydroxyle, comme sur l'électrode de platine. Cependant l'ion hydroxyle ne doit pas provenir d'une réduction directe de l'eau, nous avons en effet constaté que l'eau n'était pas électroactive sur électrode de mercure. Le mécanisme pourrait être analogue à celui qui a été proposé par certains auteurs (149,204) pour l'eau et l'acétonitrile, à savoir la production d'un radical qui réagit sur l'eau résiduelle pour donner l'ion hydroxyle.

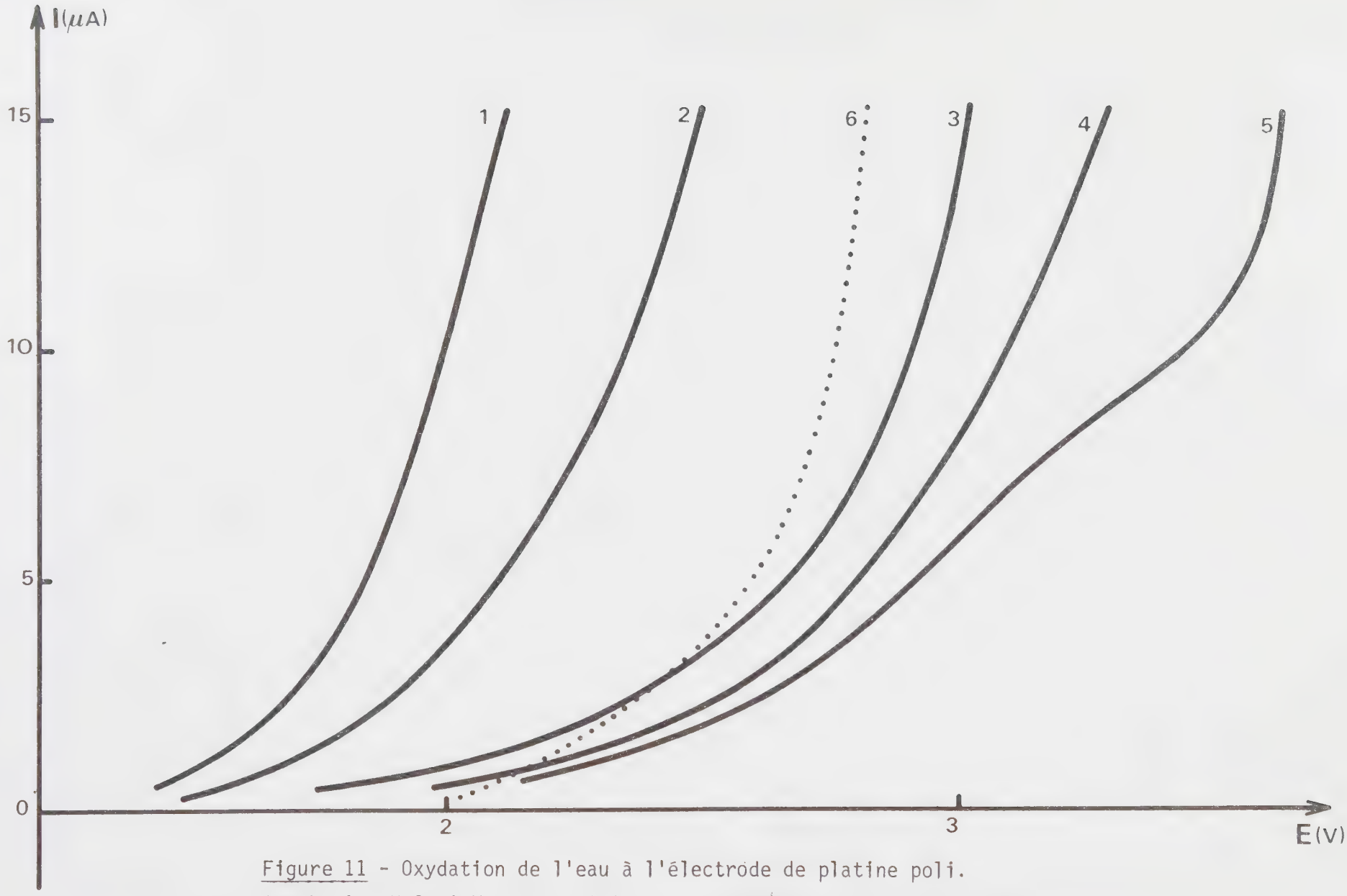


Figure 11 - Oxydation de l'eau à l'électrode de platine poli.

Courbe 1 : H_2O 1 M ; KPF_6 0,1 M

Courbe 2 : H_2O 0,5 M; KPF_6 0,1 M

Courbe 3 : H_2O 0,1 M; KPF_6 0,1 M

Courbe 4 : H_2O 0,03 M; KPF_6 0,1 M

Courbe 5 : H_2O 0,01 M; KPF_6 0,1 M

Courbe 6 : H_2O 0,001M; $LiClO_4$ 0,1 M

La réduction des cations alcalins conduit aux amalgames correspondants, ce qui facilite leur réduction ; les ions alcalins sont en effet réduits, sur électrode de mercure, un volt plus tôt que sur l'électrode de platine. Nous avons mis en évidence la formation des amalgames de lithium, potassium et sodium, par redissolution anodique.

2.3.2. *Influence de la teneur en eau du milieu*

La présence d'eau dans le milieu modifie l'étendue du domaine tant par son action en oxydation qu'en réduction.

a) Influence sur le domaine anodique

L'eau est oxydable dans le carbonate de propylène à certaines électrodes (platine et graphite), si l'électrolyte support permet d'atteindre des potentiels suffisamment positifs.

Lorsque le métal de l'électrode est l'argent ou le mercure, la présence d'eau n'a pas d'influence sur la limitation anodique du domaine. Il en est de même dans le cas où cette limitation est due à l'oxydation de l'anion de l'électrolyte support ; c'est ainsi qu'en milieu chlorure ou bromure, une variation de la teneur en eau du milieu de 0,001 à 0,5M ne modifie pas la limite anodique sur électrode de platine poli.

En présence de perchlorate ou d'hexafluorophosphate comme électrolyte indifférent, l'eau est oxydable aux électrodes de platine poli, platine platiné et graphite.

α) électrode de platine poli (figure 11)

Pour étudier l'oxydation de l'eau sur platine poli, nous avons utilisé l'hexafluorophosphate de potassium comme électrolyte support. La vague d'oxydation de l'eau ne correspond pas à une réaction réversible. Cette vague se déplace vers les potentiels négatifs lorsque la teneur en eau augmente ; pour des concentrations d'eau supérieures à 0,01M, la réaction qui limite le domaine est la réaction d'oxydation de l'eau. Nous avons constaté expérimentalement que, dans le cas où l'électrolyte indifférent est un perchlorate, il faut atteindre des teneurs en eau supérieures à 0,1M pour que la limite anodique du domaine soit modifiée ; ceci est en bon accord avec le déplacement des courbes d'oxydation de l'eau en fonction de la concentration (figure 11).

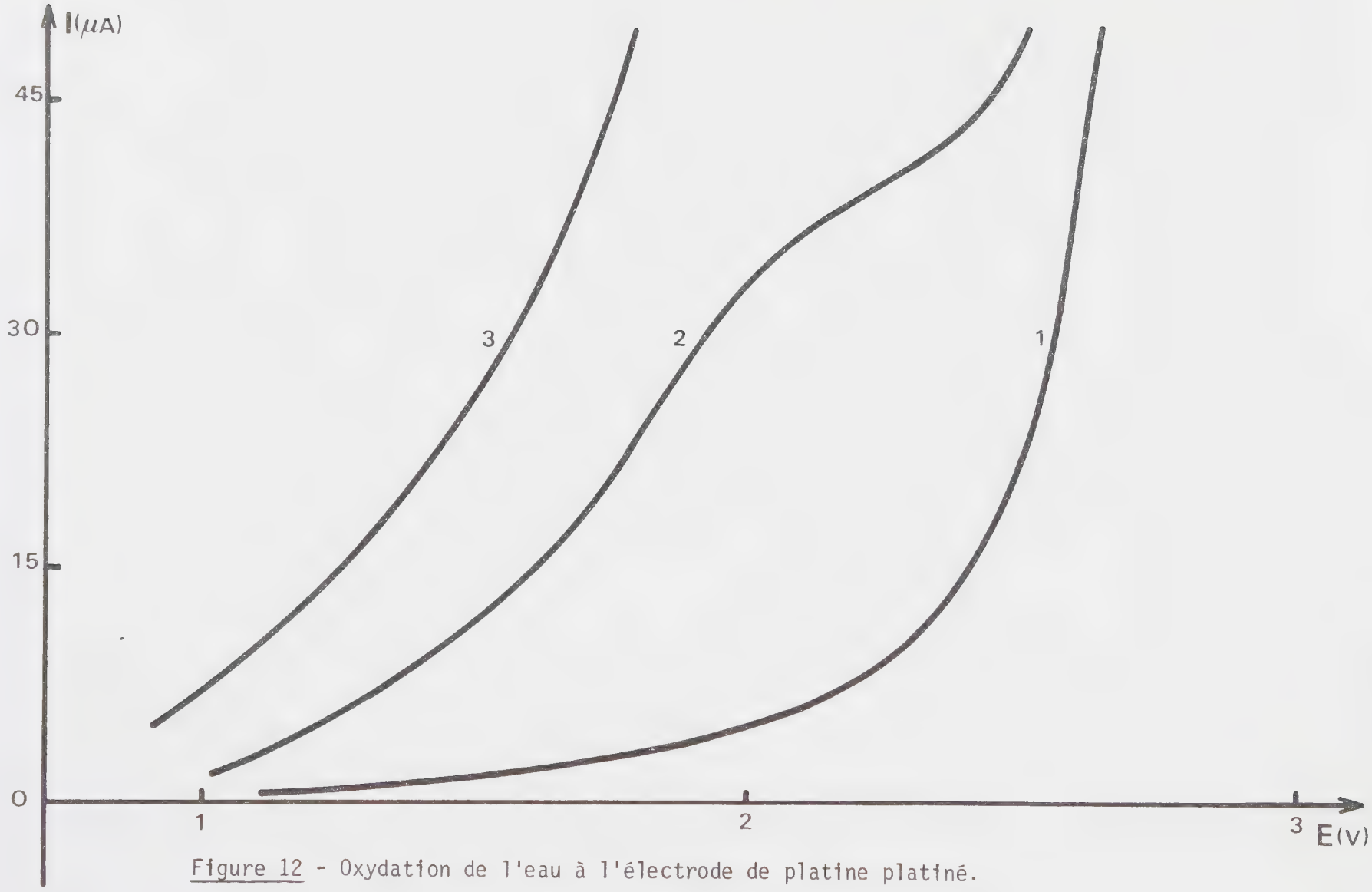


Figure 12 - Oxydation de l'eau à l'électrode de platine platiné.

Courbe 1 : H_2O 0,01 M ; $LiClO_4$ 0,1 M

Courbe 2 : H_2O 0,03 M ; $LiClO_4$ 0,1 M

Courbe 3 : H_2O 0,1 M ; $LiClO_4$ 0,1 M

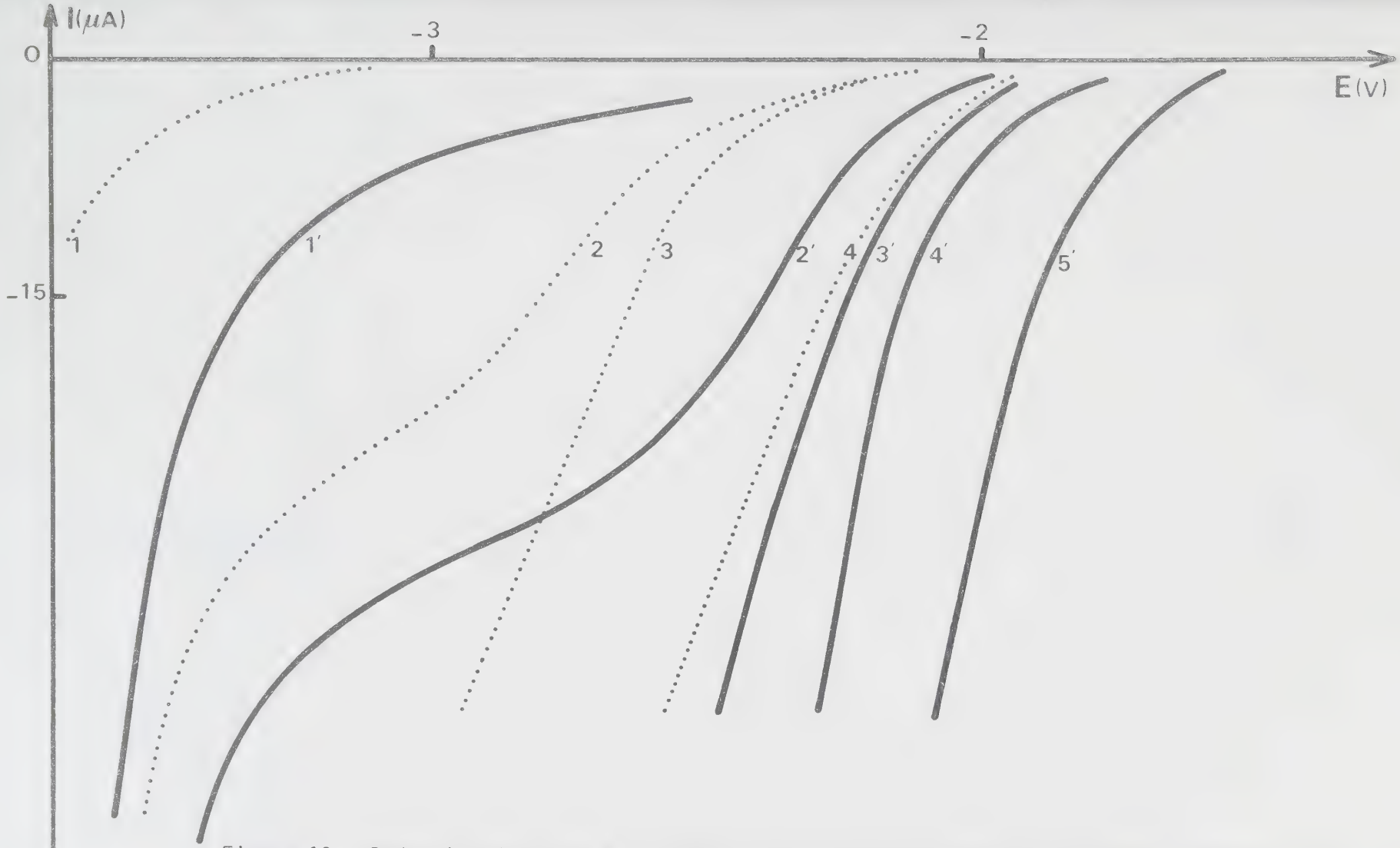


Figure 13 - Réduction de l'eau à l'électrode de platine. Electrolyte support : Bu_4NClO_4 0,1M.

Courbe 1 : milieu anhydre, électrode de platine poli. Courbe 1' : milieu anhydre, électrode de platine platiné

Courbe 2 : H_2O 0,01 M , " " " Courbe 2' : H_2O, 0,01M, " " "

Courbe 3 : H_2O 0,03 M , " " " Courbe 3' : H_2O, 0,03M, " " "

Courbe 4 : H_2O 0,1 M , " " " Courbe 4' : H_2O, 0,1 M, " " "

Courbe 5' : H_2O, 0,5 M, " " "

β) Electrodes de platine platiné et de graphite

La figure 12 concerne l'oxydation de l'eau sur platine platiné ; le comportement sur électrode de graphite est très voisin. A ces électrodes l'eau est plus facilement oxydable que l'anion perchlorate, même aux faibles teneurs. La surtension sur platine platiné est beaucoup plus faible que sur platine poli puisque pour des teneurs identiques, voisines de 0,003M, l'eau est oxydée vers 1,9 V sur la première électrode et vers 2,9 V sur la seconde. L'importance du courant résiduel, plus grand sur électrodes de platine platiné et graphite que sur électrode de platine poli, doit être attribuée à l'oxydation des traces d'eau présente dans le milieu.

D'après J. BESENHARD et H.P. FRITZ (18), en présence d'une solution de perchlorate de lithium contenant de l'eau à une concentration d'environ 0,02M, la réaction responsable de la limitation anodique du domaine sur électrode de graphite est la formation d'un composé d'oxydation du carbone. Bien qu'ils reconnaissent que l'oxydation des traces d'eau ne puisse être valablement écartée, ces auteurs fondent leur hypothèse sur le fait qu'aucune espèce réductible n'est produite lorsque l'oxydation est faite sur platine poli. Nos résultats, démontrant la différence de comportement de l'eau en oxydation sur graphite et platine poli, permettent au contraire de conclure à une oxydation de l'eau.

b) Influence sur le domaine cathodique

Comme en oxydation, la nature de l'électrode a une grande importance puisque l'eau n'est réductible qu'à certaines électrodes.

α) électrodes de platine et d'argent

Les comportements sur argent et platine poli sont identiques. Sur la figure 13 sont représentées les modifications du domaine cathodique aux électrodes de platine poli et platine platiné lorsque la teneur en eau du milieu croît ; l'électrolyte indifférent est le perchlorate de tétrabutylammonium. La surtension de réduction de l'eau sur platine platiné est beaucoup plus faible que sur platine poli. On peut considérer que la réaction de l'eau limite le domaine à ces électrodes, lorsque la teneur en eau du milieu devient importante (environ 0,01M) :

$$2\ H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2\ OH^- + H_2\uparrow$$

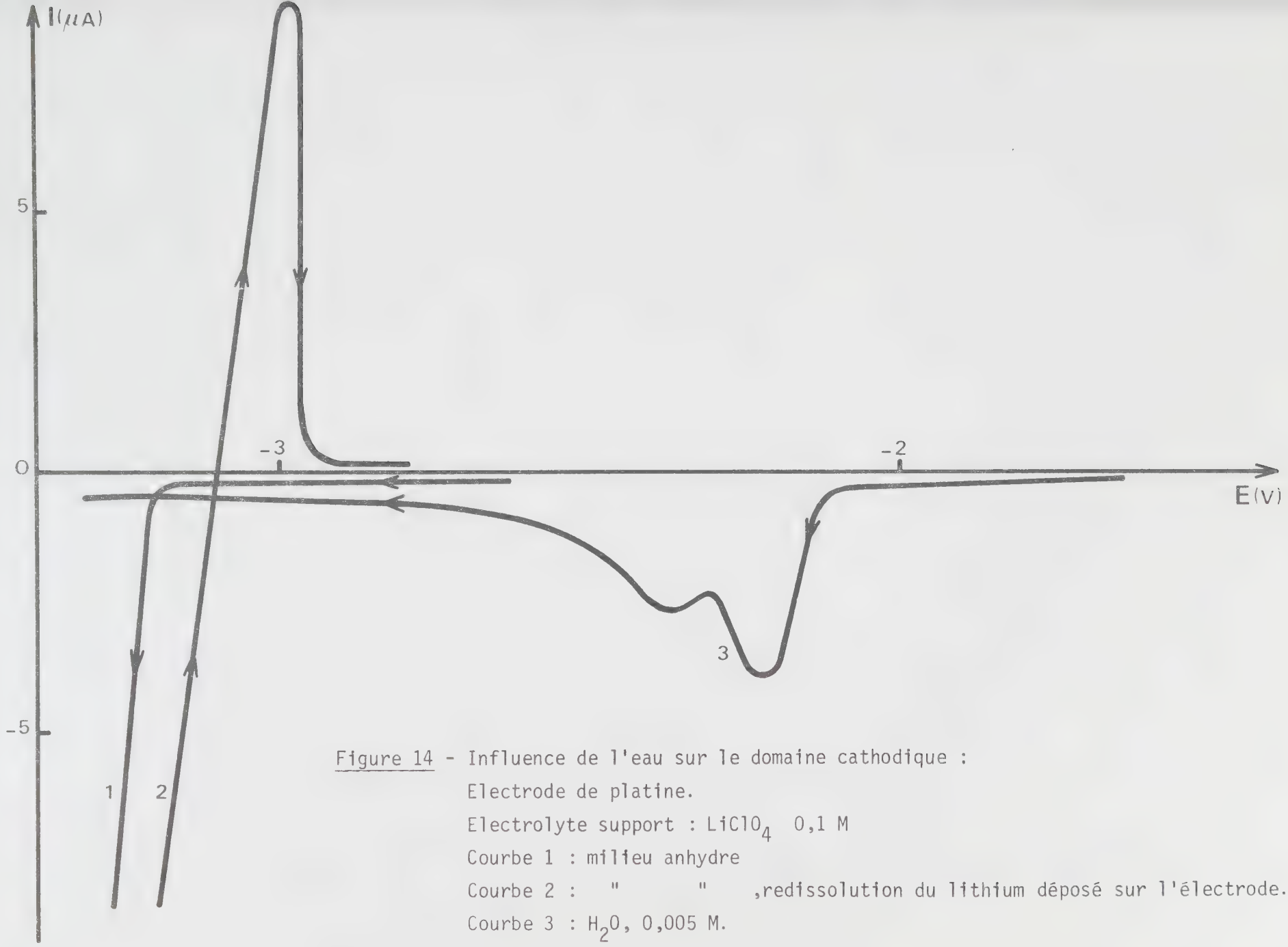


Figure 14 - Influence de l'eau sur le domaine cathodique :
Electrode de platine.
Electrolyte support : $LiClO_4$ 0,1 M
Courbe 1 : milieu anhydre
Courbe 2 : " " ,redissolution du lithium déposé sur l'électrode.
Courbe 3 : H_2O, 0,005 M.

Lorsque l'électrolyte indifférent est un sel de métal alcalin l'influence de l'eau est plus importante (figure 14). En milieu anhydre ($|H_2O| < 0{,}001M$) les cations alcalins sont réduits à l'état métallique vers - 3,2 V, - 3,3 V. Dès que la teneur en eau est voisine de 0,005M, le domaine est limité vers - 2,8 V. Il est alors impossible de mettre en évidence le dépôt d'un métal par redissolution anodique ; il y a formation sur l'électrode, d'une couche non conductrice. La réaction qui limite le domaine vers - 2,3 V est donc la réaction de réduction de l'eau, suivie du dépôt sur l'électrode d'une couche d'hydroxyde alcalin non conducteur. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par A.N. DEY (65) et B. BURROWS et S. KIRKLAND (27), qui ont étudié en détail le comportement de l'eau en réduction, en milieu perchlorate de lithium.

Depuis la publication de nos résultats (52), B. GOSSE (90) a étudié la réduction du cation lithium sur électrode de platine ; ses conclusions sont identiques aux nôtres : il y a formation d'un dépôt non conducteur d'hydroxyde de lithium. Cependant, d'après cet auteur, la formation de ce film isolant serait inhibée par la présence en solution de traces d'ions sodium (apportées, par exemple, par séjour de la solution de perchlorate de lithium sur tamis moléculaire) ; on observerait alors des courbes de réduction. Pour notre part nous n'avons jamais obtenu de vagues de réduction mais des maximums après lesquels l'intensité du courant de réduction devient très faible.

β) électrodes de mercure et de graphite

L'eau n'est pas réductible à ces électrodes, ce qui entraîne un comportement totalement différent de celui des électrodes de platine.

A l'électrode de mercure, la position de la barrière cathodique n'est pas sensible à la teneur en eau du solvant, tant en présence d'un sel d'ammonium quaternaire que d'un sel de métal alcalin. Des variations même importantes de la concentration de l'eau dans le milieu (de 0,002M à 1M) sont sans effet.

Le comportement à l'électrode de graphite est voisin. En présence d'un sel d'ammonium quaternaire, aux faibles teneurs, la réduction de l'eau n'est pas visible : la barrière cathodique n'est pas modifiée par une variation de la teneur en eau de 0,001 à 0,1M. Lorsque la concentration de l'eau passe de 0,1 à 0,5M, la limite de réduction se déplace de 0,5 V vers

les potentiels positifs. En présence d'un sel de métal alcalin comme électrolyte support, le comportement est identique. Pour des concentrations d'eau comprises entre 0,001 et 0,1M, la position de la limite du domaine est la même. Cependant, il n'est pas possible de mettre en évidence le dépôt du métal sur l'électrode ; il doit réagir sur l'eau résiduelle. Dès que la concentration en eau dépasse 0,1M, la limite se déplace vers les potentiels positifs.

L'emploi de l'électrode de graphite est donc particulièrement intéressant en réduction. En milieu anhydre cette électrode permet d'atteindre des potentiels aussi négatifs que le platine poli, de plus, elle est très peu sensible à la présence d'eau au sein du milieu, même lorsque l'électrolyte support est un sel alcalin.

2.4. Conclusion

Bien que le pouvoir solvatant du carbonate de propylène soit faible, de nombreux électrolytes y sont dissociés, les perchlorates notamment ; on dispose donc dans ce solvant de solutions conductrices, ce qui permet son utilisation en électrochimie.

Le carbonate de propylène est un solvant stable au point de vue électrochimique ; il est à la fois difficilement réductible et difficilement oxydable. Son domaine d'électroactivité est très étendu puisque l'on dispose d'environ 7 V, sur électrode de platine poli, entre l'oxydation de l'anion hexafluorophosphate et la réduction du cation tétrabutylammonium.

En réduction, l'emploi de l'électrode de graphite est intéressant puisque l'eau n'est pas réductible à cette électrode. On peut ainsi disposer d'un domaine cathodique étendu lorsque le milieu contient des traces d'eau ; ceci aussi bien en présence d'un sel d'ammonium quaternaire que d'un sel de métal alcalin comme électrolyte support.

Afin de pouvoir les comparer, nous avons porté sur la figure 15 les domaines d'électroactivité de divers solvants sur électrode de platine poli, l'électrolyte support étant le perchlorate de lithium ; le potentiel normal du couple ferrocène/ferricinium est pris comme référence commune dans tous ces solvants.

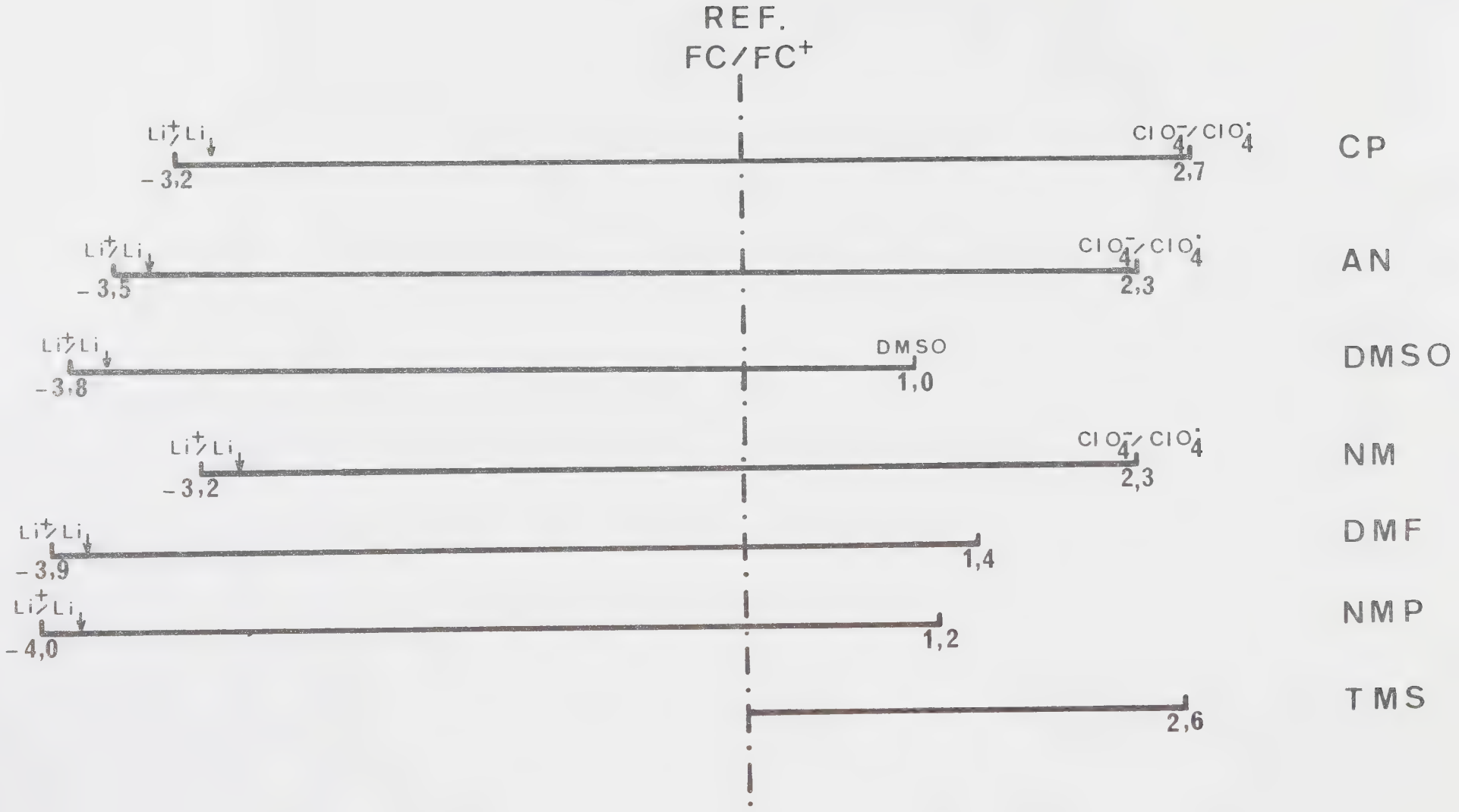


Figure 15 - Comparaison des domaines d'électroactivité de quelques solvants.
Electrode de platine poli. Electrolyte support : $LiClO_4$ 0,1 M.
Carbonate de propylène (CP), acétonitrile (AN), diméthylsulfoxyde (DMSO), nitrométhane (NM), diméthylformamide (DMF), N-méthylpyrrolidone (NMP), sulfolanne (TMS).

L'intérêt du carbonate de propylène est dû surtout à l'étendue de son domaine anodique puisqu'il permet d'atteindre des potentiels plus élevés que le nitrométhane dont l'oxydation a d'ailleurs été prouvée (10) ; de plus, si l'on emploie un hexafluorophosphate comme électrolyte support, on accroît l'étendue du domaine anodique de près de 1 V.

En réduction, le comportement du carbonate de propylène est voisin apparamment de celui du nitrométhane ; cependant il a été démontré que ce dernier solvant est facilement réductible à l'électrode de platine (10). Dans ces deux milieux, le cation lithium est réduit plus tôt que dans le diméthylformamide, la N-méthylpyrrolidone et le diméthylsulfoxyde qui solvatent fortement les cations et rendent ainsi leur réduction plus difficile.

CHAPITRE 3

LES SYSTEMES OXYDO-REDUCTEURS SIMPLES

Résistant à l'oxydation et à la réduction électrochimiques (chap.2) le carbonate de propylène est un solvant intéressant pour l'étude des réactions d'oxydo-réduction. Celles-ci, dont le mécanisme est généralement plus simple en solvant aprotonique que dans l'eau, sont influencées par la nature du milieu. La comparaison des échelles d'oxydo-réduction dans divers solvants renseigne sur les propriétés solvatantes de ces derniers. Dans ce chapitre nous exposons les résultats des déterminations de potentiels normaux de quelques systèmes oxydo-réducteurs simples ; dans la suite de ce travail, ils serviront au calcul des coefficients d'activité de transfert des espèces ioniques, de l'eau au carbonate de propylène.

Au chapitre suivant nous étudierons, par potentiométrie, la formation des complexes iode-iodure et des complexes de l'ion argent(I) avec certains anions ; au cours des titrages potentiométriques permettant de déterminer les constantes de formation de ces complexes, la force ionique du milieu est maintenue constante par un électrolyte support à la concentration 0,1M. Pour cette raison nous avons mesuré les potentiels normaux apparents (E'^{o}) des systèmes I^-/I_3^-, I_3^-/I_2, $Ag_{\downarrow}/Ag(I)$, $Tl_{\downarrow}/Tl(I)$ et Hg/Hg(I) à la force ionique 0,1M. Lors de l'étude des couples métal/ion alcalin nous n'avons pas utilisé d'électrolyte support afin de réduire, autant que possible, la teneur du milieu en eau qui est toujours présente dans les sels. Pour cette raison, les f.e.m. des piles ont été mesurées à des forces ioniques faibles et variables, ce qui nous a conduit à extrapoler les déterminations de potentiels normaux à force ionique nulle (E^{o}).

Dans le chapitre 2 (§2-2), nous avons décrit le comportement électrochimique du couple ferrocène-perchlorate de ferricinium à l'électrode de platine ; ce système oxydo-réducteur nous a servi de référence pour la comparaison des potentiels normaux qui sont calculés dans l'échelle des molarités.

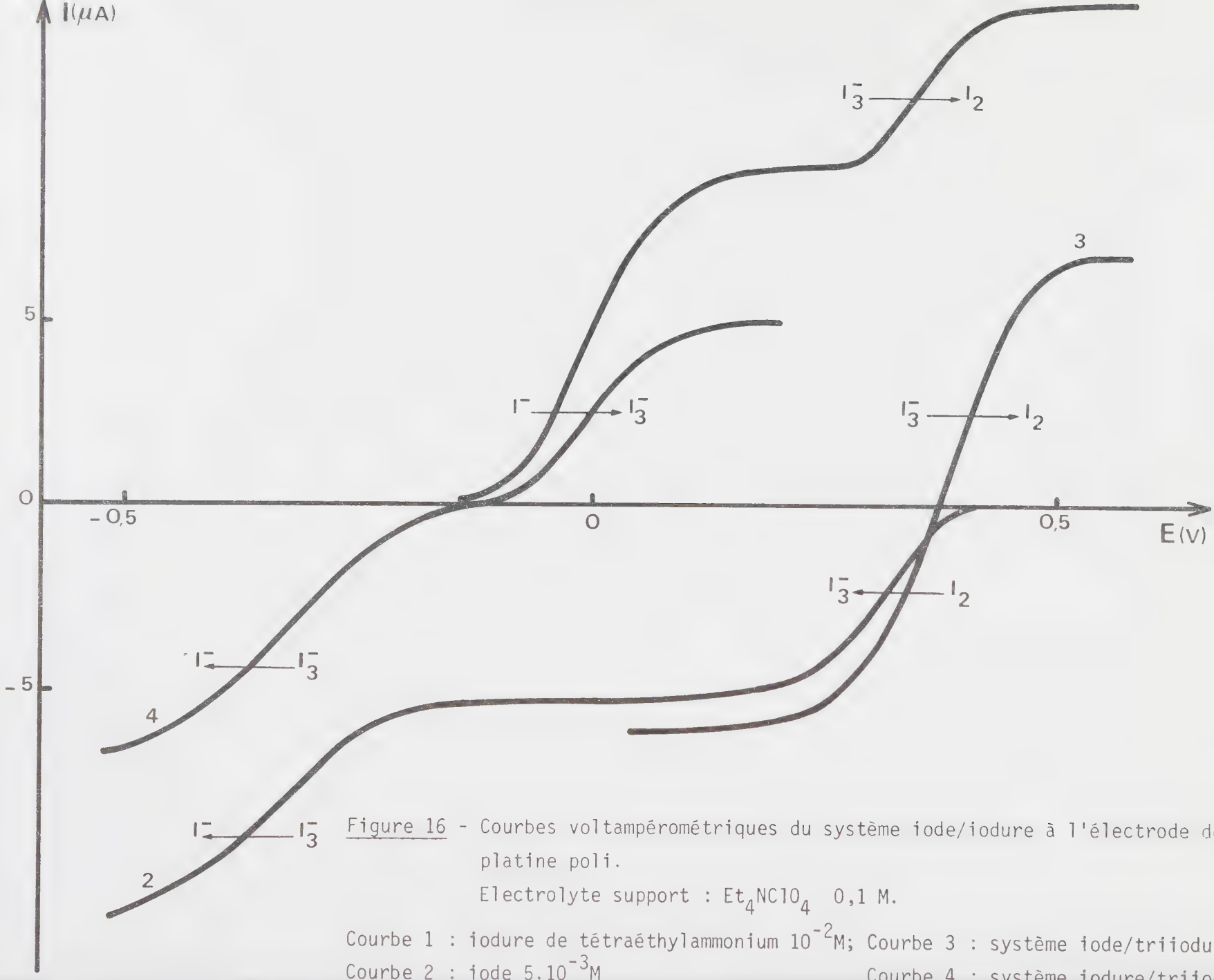


Figure 16 - Courbes voltampérométriques du système iode/iodure à l'électrode de platine poli.

Electrolyte support : Et_4NClO_4 0,1 M.

Courbe 1 : iodure de tétraéthylammonium 10^{-2}M; Courbe 3 : système iode/triiodure 5.10^{-3}M

Courbe 2 : iode 5.10^{-3}M Courbe 4 : système iodure/triiodure 5.10^{-3}M

3.1. Etude des systèmes électrochimiques iode/iode(-I)

Les mesures ont été faites à force ionique maintenue constante par du perchlorate de tétraéthylammonium à la concentration 0,1M (50).

3.1.1. Etude voltampérométrique

La courbe d'oxydation de l'iodure de tétraéthylammonium sur électrode de platine poli présente deux vagues (figure 16, courbe 1) dont les courants limite de diffusion sont proportionnels à la concentration de l'iodure en solution. Par coulométrie à potentiel contrôlé, nous avons vérifié qu'il y a échange de deux électrons pour trois molécules d'iodure, au cours du premier stade de l'oxydation. La réaction électrochimique est donc :

$$(1) \qquad 3\ I^- - 2e^- \rightleftharpoons I_3^-$$

L'ion triiodure est stable dans le carbonate de propylène.

La comparaison des hauteurs respectives de la première et de la seconde vague (rapport 2) permet de conclure que cette dernière correspond à l'oxydation du triiodure en iode :

$$(2) \qquad 2\ I_3^- - 2e^- \rightleftharpoons 3\ I_2$$

Les potentiels de demi-vague sont les suivants :

$$E^{1/2}(1) = -0{,}01\ V\ ;\ E'^{1/2}(2) = 0{,}38\ V \quad \text{pour } |I^-| = 10^{-2}M.$$

L'iode est réduite à l'électrode de platine selon les réaction électrochimiques inverses (figure 16, courbe 2), les potentiels de demi-vague étant

$$E^{1/2}(1) = -0{,}61\ V\ ;\ E'^{1/2}(2) = 0{,}33\ V \quad \text{pour } |I_2| = 5.10^{-3}M.$$

L'analyse des courbes voltampérométriques relatives à l'oxydation et à la réduction de mélanges équimoléculaires de triiodure et d'iode d'une part (figure 16, courbe 3), de triiodure et d'iodure d'autre part (figure 16, courbe 4), montre que si le système I_3^-/I_2 est quasi réversible, le système I^-/I_3^- est assez lent à l'électrode de platine poli.

Une étude voltampérométrique du système Br(o)/Br(-I) met en évidence la formation du complexe Br_3^- stable ; les systèmes électrochimiques Br_3^-/Br_2 et Br^-/Br_3^- sont lents. Le brome est plus oxydant que l'iode.

A l'électrode de platine, l'iode est oxydable dans le carbonate de propylène. La courbe voltampérométrique présente deux vagues, vers 1,74 V et 2,31 V. Comme dans de nombreux solvants (acétonitrile (69), anhydride acétique (177), nitrométhane (10)), le premier stade de l'oxydation doit correspondre au passe à l'iode au degré d'oxydation (+I). En milieu chlorure de tétraéthylammonium 0,1M, l'oxydation de l'iode est beaucoup plus facile à réaliser ; on observe deux vagues d'oxydation, bien définies, vers 0,13 V et 0,49 V. Il y a sans doute formation d'un complexe très stable entre l'iode au degré d'oxydation (+I) et l'ion chlorure.

3.1.2. *Détermination des potentiels normaux des systèmes I^-/I_3^- et I_3^-/I_2*

Aux équilibres (1) et (2) correspondent les potentiels

$$E_1 = E'^{o}(I^-/I_3^-) + \frac{0,059}{2} \log \frac{|I_3^-|}{|I^-|^3}$$

et

$$E_2 = E'^{o}(I_3^-/I_2) + \frac{0,059}{2} \log \frac{|I_2|^3}{|I_3^-|^2}$$

$E'^{o}(I^-/I_3^-)$ et $E'^{o}(I_3^-/I_2)$ sont les potentiels normaux apparents des systèmes électrochimiques I^-/I_3^- et I_3^-/I_2, à la force ionique 0,1M, car toutes nos mesures ont été réalisées dans un milieu 0,1M en perchlorate de tétraéthylammonium.

La détermination des potentiels normaux a été faite de deux manières :

- par dilution de solutions équimoléculaires en chacun des constituants du couple oxydo-réducteur,
- par titrage potentiométrique de solutions d'iodure par l'iode et de solutions d'iode par l'iodure de tétraéthylammonium. Ces deux méthodes sont détaillées dans l'annexe I. Elles conduisent à des résultats concordants que nous avons publiés (50).

Nous donnons ici la valeur des potentiels normaux des deux systèmes oxydo-réducteurs par rapport au potentiel normal du couple ferrocène/ferricinium:

$$E'^{o}(I^-/I_3^-) = - (0,265 \pm 0,005)V$$

$$E'^{o}(I_3^-/I_2) = \quad (0,420 \pm 0,005)V$$

La dilution des solutions équimoléculaires en iode et en triiodure ainsi que les titrages de l'iode par l'iodure montrent l'existence probable de l'espèce I_5^- dans les solutions riches en iode (cf. annexe I).

3.2. Systèmes Argent/Argent(I), Thallium/Thallium(I) et Mercure/Mercure(I)

3.2.1. *Système Argent/Argent(I)*

Le comportement électrochimique du couple oxydo-réducteur $Ag_{\downarrow}/Ag^{+}$ est décrit au chapitre 2 (§2-1) ; nous rappellerons ici la valeur du potentiel normal de ce système par rapport à l'électrode de comparaison (à la force ionique 0,1M) :

$$E'^{o}(Ag) = (0,501 \pm 0,005)V$$

3.2.2. *Système Thallium/Thallium(I)*

Le thallium est dans le carbonate de propylène, comme dans les autres solvants, un réducteur fort (153). L'étude électrochimique du comportement de la demi-pile :

$$Tl_{\downarrow}/TlClO_4(C),\ Et_4NClO_4\ (0,1M)$$

a montré la réversibilité de l'équilibre :

$$Tl_{\downarrow} - e^{-} \rightleftharpoons Tl^{+}$$

Le potentiel normal apparent du couple $Tl_{\downarrow}/Tl^{+}$ est :

$$E'^{o}(Tl) = - (0,767 \pm 0,003)V.$$

3.2.3. *Systèmes oxydo-réducteurs du mercure*

Dans le carbonate de propylène, le mercure(I) ne se dismute pas en milieu non complexant ($LiClO_4$ ou $EtNClO_4$ 0,1M) (154). Comme dans de nombreux solvants, l'ion mercureux est le dimère Hg_2^{2+}. Le potentiel normal apparent correspondant à l'équilibre réversible :

$$2\ Hg - 2e^{-} \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$$

est

$$E'^{o}(Hg/Hg_2^{2+}) = (0,497 \pm 0,005)V$$

La détermination directe du potentiel $E'^{o}(Hg_2^{2+}/Hg^{2+})$ est impossible car le système Hg(I)/Hg(II) n'est pas réversible sur platine ; les ions mercureux ne sont pas électroactifs en oxydation. Il n'est pas possible de mesurer $E'^{o}(Hg/Hg^{2+})$ car les ions mercuriques sont réduits par le mercure

métallique de l'électrode. Néanmoins, le titrage d'une solution d'ions mercuriques par le ferrocène montre que les potentiels normaux des systèmes Hg(o)/Hg(I) et Hg(I)/Hg(II) sont assez différents, le domaine d'existence des ions mercureux est grand. La différence entre les potentiels $E'^{o}(Hg/Hg_2^{2+})$ et $E'^{o}(Hg_2^{2+}/Hg^{2+})$ est certainement supérieure à 0,15V.

3.3. Etude électrochimique des systèmes métal/ion alcalin et $Ca_{\downarrow}/Ca^{2+}$

Les métaux alcalins et alcalino-terreux ne réagissent pas, ou seulement très faiblement, sur le carbonate de propylène (75) ; les couples $M_{\downarrow}/M^{+}$ ont donc été fréquemment utilisés dans les compartiments anodiques de batteries à haute énergie (32).

D.P. BODEN, H.R. BUHNER et V.J. SPERA (20), B. BURROWS et R. JASINSKI (26), R.F. SCARR (195) et S.G. MEIBUHR (151) concluent à la réversibilité du système $Li_{\downarrow}/Li^{+}$; ils signalent l'importance de la nature physique du métal de l'électrode et de la pureté du solvant. D'après S.G. MEIBUHR (152), le couple $Na_{\downarrow}/Na^{+}$ est également réversible.

M. SALOMON a mesuré les forces électromotrices standards des piles :

$$M_{\downarrow}/MX,\ TlX/Tl(Hg)$$

dans le carbonate de propylène, M étant le lithium, le sodium ou le potassium, et X un halogénure (190,191,192). Connaissant la valeur de la f.e.m. (183) de la pile

$$Tl_{\downarrow}/Tl^{+}/Tl(Hg)$$

et le produit de solubilité des halogénures de thallium, il est possible de déterminer la force électromotrice standard de la pile

$$M_{\downarrow}/M^{+}/Tl^{+}/Tl_{\downarrow}$$

et donc les potentiels normaux du lithium, du sodium et du potassium, le potentiel normal du couple $Tl_{\downarrow}/Tl^{+}$ par rapport à celui du système ferrocène étant connu. La détermination des potentiels normaux des métaux alcalins à partir des mesures de M. SALOMON nécessite la connaissance des produits de solubilité des halogénures de thallium. Or les résultats obtenus au laboratoire (153) pour $pK_S(TlX)$ ne sont pas en accord avec ceux de J.C. SYNNOTT et J.N. BUTLER (209) et de M. SALOMON (190) ; c'est pourquoi nous avons entrepris

de mesurer les potentiels normaux par des méthodes différentes, applicables à tous les métaux alcalins et donnant plus directement les forces électromotrices des piles du type :

$$M_{\downarrow}/M^{+}//Fc,Fc^{+}/Pt.$$

3.3.1. *Potentiel normal du sodium*

Le potentiel du système $Na_{\downarrow}/Na^{+}$ a été déterminé directement par rapport à l'électrode de référence constituée par la demi-pile

$$//Et_4NClO_4\ 0,1M,\ Fc\ 0,01M,\ Fc^{+}\ 0,01M\ /Pt$$

Dans une solution anhydre de perchlorate de sodium (cf. annexe III), un fil de platine est recouvert d'un dépôt de sodium par électrolyse ; celle-ci étant interrompue, la force électromotrice de la pile 1 est mesurée :

$$Pt,\ Na_{\downarrow}/Na^{+},\ ClO_4^{-}//Ref. \qquad p.1$$

Les potentiels sont stables à 1 mV près pendant plusieurs minutes. L'agitation n'a pas d'influence sur cette valeur ; il n'y a donc pas de réaction importante du métal de l'électrode sur le solvant ou ses impuretés. La solution est ensuite prélevée et la concentration des ions Na^{+} déterminée par polarographie. La loi de NERNST est bien suivie (pente 59 mV/log), ce qui est en accord avec les résultats de S.G. MEIBUHR (152) concernant la réversibilité du système $Na_{\downarrow}/Na^{+}$.

La connaissance des coefficients d'activité est nécessaire pour calculer les potentiels normaux à partir de mesures précédentes. Jusqu'à des concentrations de l'ordre de 0,1M, le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte peut être calculé à partir de la formule de DEBYE et HÜCKEL :

$$\log y^{\pm} = \frac{Z^{+}.Z^{-}.A\mu^{1/2}}{1 + Ba\mu^{1/2}} + 2\,\beta\mu$$

μ étant la force ionique, Z le nombre de charges portées par les ions et a leur distance d'approche que l'on peut considérer comme étant la somme des rayons de STOKES. Dans le carbonate de propylène à 25°C, les valeurs des paramètres A et B sont respectivement de 0,675 et 0,361. D'après GUGGENHEIM, on peut considérer que le produit Ba est égal à l'unité, à toute température. Les mesures ayant été faites à plusieurs concentrations, la valeur du potentiel normal est obtenue par extrapolation à force ionique nulle.

Nous avons fait varier la concentration du perchlorate de sodium de $1,97.10^{-2}$M à $1,15.10^{-1}$M ; l'extrapolation à force ionique nulle donne :

$$E^{o}(Na) = -(3,050 \pm 0,002)V$$

M. SALOMON (191) a mesuré la force électromotrice standard de la pile :

$$Na_{\downarrow}/NaI, TlI_{\downarrow}/Tl_{\downarrow} \qquad p.2 \quad ; \quad E_2^{o} = 1,619 \text{ V}$$

Par ailleurs, cet auteur donne le produit de solubilité de l'iodure de thallium (192) : $pK_{So}(TlI) = 12,22$; ceci nous permet de calculer la force électromotrice standard de la pile :

$$Na_{\downarrow}/Na^{+}//Tl^{+}/Tl_{\downarrow} \qquad p.3 \quad ; \quad E_3^{o} = 2,340 \text{ V}$$

On en déduit donc une valeur du potentiel normal du couple $Na_{\downarrow}/Na^{+}$, par rapport au potentiel normal du système ferrocène-ferricinium :

$$E^{o}(Na) = - 3,107 \text{ V}$$

La valeur du produit de solubilité de l'iodure de thallium déterminée au laboratoire ($pK_S = 10,4$) (153), corrigée de l'influence de la force ionique ($pK_{So} = 10,8$), conduit à :

$$E^{o}(Na) = - 3,025 \text{ V}$$

Cette dernière valeur est plus proche que celle de M. SALOMON du résultat que nous avons obtenu par mesure directe. Etant donné la reproductibilité et la stabilité des forces électromotrices de la pile 1, nous pensons que - 3,050 V est une valeur correcte du potentiel normal du couple $Na_{\downarrow}/Na^{+}$ dans le carbonate de propylène. Les résultats de G.N. LEWIS et C.A. KRAUS (138) d'une part, de T. MUSSINI, A. MAINA et A. PAGELLA (158) d'autre part, conduisent à la valeur de 0,7536 V pour la force électromotrice standard de la pile $Na_{\downarrow}/Na^{+}/Na(Hg)$; on en déduit donc que dans le carbonate de propylène :

$$E^{o}(Na(Hg)) = - (2,296 \pm 0,002)V$$

Pour le potassium, le lithium, le rubidium, le césium et le calcium, il ne nous a pas été possible de déterminer directement le potentiel du couple $M_{\downarrow}/M^{n+}$ comme nous l'avons fait pour le sodium. En effet, bien que certains auteurs signalent n'avoir pas observé d'échange entre les solutions de cations dans le carbonate de propylène et le tamis moléculaire, nous avons toujours obtenu pour les mesures effectuées, le potentiel du couple $Na_{\downarrow}/Na^{+}$;

ceci prouverait au contraire que l'échange est pratiquement total entre les ions sodium du tamis moléculaire et les solutions des autres cations alcalins dans le carbonate de propylène.

3.3.2. *Potentiels normaux des systèmes $K_{\downarrow}/K^{+}$, $Rb_{\downarrow}/Rb^{+}$, $Cs_{\downarrow}/Cs^{+}$ et $Ca_{\downarrow}/Ca^{2+}$*

Les forces électromotrices standards des piles

$M_{\downarrow}/M^{n+}/M(Hg)$ p.4

indépendantes du solvant, ayant été mesurées pour de très nombreux couples $M_{\downarrow}/M^{n+}$, il nous suffisait d'étudier, pour chacun des cations, la pile

$M(Hg)/M^{n+}//Ref.$ p.5

La f.e.m. de la pile 5 est donnée par l'expression :

$$E = - E^{o}(M(Hg)) - \frac{0,059}{n} \log \frac{|M^{n+}|.|y^{\pm}|}{X.f}$$

où $E^{o}(M(Hg))$ est le potentiel normal du système $M(Hg)/M^{n+}$,

$|M^{n+}|$ = la concentration du cation en solution,

$y^{\pm}$ = le coefficient d'activité moyen de l'électrolyte dans l'échelle molaire,

X = la concentration du métal dans l'amalgame (en fraction molaire),

f = le coefficient d'activité du métal dans l'amalgame (échelle des fractions molaires).

La concentration du métal dans l'amalgame étant faible ($X \sim 10^{-4}$), nous avons considéré que f était très voisin de l'unité, ce qui semble être bien vérifié (59). Les états de référence pour l'électrode à amalgame sont donc :

- la dilution infinie, dans l'échelle des fractions molaires, pour l'amalgame ;
- la dilution infinie, dans l'échelle molaire, pour la concentration de l'électrolyte en solution.

Les valeurs de la force électromotrice standard de la pile 4 et du potentiel normal du couple $M(Hg)/M^{n+}$ (déterminé à l'aide de la pile 5), permettent de calculer le potentiel normal, $E^{o}(M)$, du couple $M_{\downarrow}/M^{n+}$, par rapport à l'électrode de référence au ferrocène. Dans ce travail, la concentration du sel $M(ClO_4)_n$ étant toujours faible (10^{-4} M < $|M^{n+}|$ < 10^{-2}M), les coefficients

TABLEAU V

Mesure de la f.e.m. standard des piles $M(Hg)/M^{n+}$//Ref.dans le carbonate de propylène à 25°C.

Electrolyte	Concentration	Fraction molaire du métal dans l'amalgame	f.e.m. de la pile $M(Hg)/M(ClO_4)_n$/Ref. (V)	f.e.m. standard de la pile $M(Hg)/M(ClO_4)_n$/Ref. (V)
$KClO_4$	$0,92.10^{-2}$ M	$2,99.10^{-4}$	2,337	- 2,422
	$0,82.10^{-2}$ M	$5,99.10^{-4}$	2,357	- 2,421
	$0,62.10^{-2}$ M	$1,20.10^{-3}$	2,381	- 2,420
				-(2,421 ± 0,003)
$RbClO_4$	$2,30.10^{-2}$ M	$2,99.10^{-3}$	2,392	-(2,439 ± 0,002)
$CsClO_4$	$1,01.10^{-2}$ M	$2,99.10^{-4}$	2,348	- 2,433
	$0,91.10^{-2}$ M	$5,99.10^{-4}$	2,366	- 2,430
	$0,71.10^{-2}$ M	$1,20.10^{-3}$	2,390	- 2,427
				-(2,430 ± 0,003)
$Ca(ClO_4)_2$	$7,17.10^{-4}$	$1,01.10^{-3}$	2,177	-(2,179 ± 0,005)

d'activité $y^{\pm}$ ont été calculés à partir de la formule simplifiée de DEBYE et HÜCKEL :

$$\log y^{\pm} = - \frac{Z^+ . Z^- . A\mu^{1/2}}{1 + Ba\mu^{1/2}}$$

dans le cas des perchlorates de potassium, rubidium et césium. Pour ces sels, le paramètre a est en effet calculable à partir des rayons de STOKES, que nous avons mesurés précédemment (cf.chapitre 2,§2-1).

La distance d'approche a n'étant pas connue pour le perchlorate de calcium, nous avons calculé le coefficient d'activité ionique moyen du sel à partir de la formule de DAVIES (60) :

$$\log y^{\pm} = - \frac{Z^+ . Z^- . A\mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}} + 0,1\ Z^+ . Z^- . \mu$$

Nos différents résultats sont réunis dans le tableau V. Pour atteindre les potentiels normaux des couples $M_{\downarrow}/M^{n+}$ il suffit alors de connaître la f.e.m. standard de la pile :

$$M_{\downarrow}/M^{n+} \ , \ nX^-/M(Hg)$$

Celle-ci étant indépendante du milieu, on peut en déterminer la valeur dans un solvant aprotonique dans lequel la corrosion du métal est nulle, ou tout au moins très faible.

a) Potentiel normal du couple $K_{\downarrow}/K^+$

A partir des travaux de G.N. LEWIS et F.G. KEYES (139) nous avons calculé la f.e.m. standard de la pile

$$K_{\downarrow}/K^+/K(Hg) \qquad p.6 \qquad E^o_6 = 0,933\ V$$

Cette valeur ainsi que celle du potentiel normal de l'amalgame de potassium (tableau V) nous permettent d'obtenir le potentiel normal du potassium dans le carbonate de propylène (par rapport au système ferrocène/ferricinium) :

$$E^o(K) = -(3,354 \pm 0,003)V$$

b) Potentiel normal du couple $Rb_{\downarrow}/Rb^{+}$

La pile $Rb_{\downarrow}$/RbI/Rb(Hg) p.7

a été étudiée par G.N. LEWIS et W.L. ARGO (140) dans un mélange éthylamine-ammoniac ; les résultats de ce travail et nos propres mesures de la force électromotrice de la pile 5, dans le cas du rubidium, nous conduisent à la valeur du potentiel normal du couple $Rb_{\downarrow}/Rb^{+}$:

$$E^{o}(Rb) = -(3,379 \pm 0,003)V$$

c) Potentiel normal du couple $Cs_{\downarrow}/Cs^{+}$

Pour un amalgame où le césium est à la fraction molaire de $2,827.10^{-3}$, la force électromotrice de la pile

$Cs_{\downarrow}$/CsI/Cs(Hg) p.8

est de 1,119V à 25°C (17). On en déduit donc en supposant que le coefficient d'activité du métal dans l'amalgame est très peu différent de l'unité :

$$E_{8}^{o} = 0,969 \text{ V}$$

Ce résultat et la valeur du potentiel normal de l'électrode à amalgame de césium dans le carbonate de propylène ($E^{o}(Cs(Hg)) = -(2,430 \pm 0,003)V$, conduisent au potentiel normal du césium dans le carbonate de propylène :

$$E^{o}(Cs) = -(3,399 \pm 0,003)V$$

d) Potentiel normal du couple $Ca_{\downarrow}/Ca^{2+}$

D'après nos mesures sur la pile :

$Ca(Hg)/Ca(ClO_4)_2$//Ref. p.9

dans le carbonate de propylène :

$$E^{o}(Ca(Hg)) = -(2,179 \pm 0,003)V$$

Après avoir repris les résultats de C. DRUCKER et F. LUFT (68), J.N. BUTLER (29) estime que, dans l'eau,

$$E^{o}(Ca(Hg)) = -(1,996 \pm 0,002)V$$

T. MUSSINI et A. PAGELLA, dans une étude plus récente (159), obtiennent un résultat parfaitement concordant :

$$E^{o}(Ca(Hg)) = -(1,9974 \pm 0,0004)V$$

Le potentiel standard du calcium dans l'eau, calculé par W.M. LATIMER (134) est de -2,87V, valeur confirmée par des mesures (113) (-2,868 V). Dans ces conditions, quel que soit le solvant, on devrait avoir :

$$E^{o}(Ca(Hg)) - E^{o}(Ca) = 0,871\ V$$

Bien que cette valeur n'ait jamais été atteinte par la mesure (les phénomènes de corrosion du métal étant beaucoup trop importants) (29), nous l'avons néanmoins adoptée pour le calcul du potentiel normal du couple $Ca_{\downarrow}/Ca^{2+}$ dans le carbonate de propylène :

$$E^{o}(Ca) = -(3,050 \pm 0,010)V$$

Mais pour évaluer l'enthalpie libre de transfert de l'ion Ca^{2+} de l'eau au carbonate de propylène, but de ce travail, la connaissance de la valeur de $E^{o}(Ca)$ n'est pas nécessaire. En effet, les potentiels étant mesurés par rapport au même état de référence dans l'eau et dans le carbonate de propylène, on doit avoir :

$$\Delta E^{o} = {}^{CP}E^{o}(Ca) - {}^{E}E^{o}(Ca) = {}^{CP}E^{o}(Ca(Hg)) - {}^{E}E^{o}(Ca(Hg))$$

Dans l'eau, le potentiel normal de l'amalgame de calcium par rapport au potentiel du système ferrocène-ferricinium étant

$$E^{o}(Ca(Hg)) = -(2,389 \pm 0,001)V$$

on déduit que

$$\Delta E^{o} = 0,210\ V$$

3.3.3. *Potentiel normal du couple $Li_{\downarrow}/Li^{+}$*

Le système $Li_{\downarrow}/Li^{+}$ est réversible dans le carbonate de propylène (20,26,151,195). Comme il était prévisible, la teneur en eau du milieu a une grande influence sur la cinétique de la réaction électrochimique (29). Ceci est dû à la forte interaction de l'ion lithium et de l'eau dans le carbonate de propylène qui solvate le cation Li^{+} plus faiblement (27,65,116). Récemment, D.R. COGLEY et coll. (47) ont étudié par résonance magnétique nucléaire ces interactions entre l'eau, et quelques ions, au sein du solvant aprotonique. La déshydratation des solutions de perchlorate de lithium, sur tamis moléculaire, n'étant pas possible et les résultats de la polarographie montrant que la

TABLEAU VI

Potentiels normaux (en volt) de quelques systèmes oxydo-réducteurs dans le carbonate de propylène et l'eau, à 25°C.
(Le couple de référence dans chacun des solvants est le système ferrocène-ferricinium).

Couple oxydo-réducteur	Carbonate de propylène	Eau
$Ag_{\downarrow}/Ag^{+}$	0,501	0,407
$Hg_{\downarrow}/Hg_2^{2+}$	0,497	0,400
I_3^{-}/I_2	0,420	0,402
Fc/Fc^{+}	0	0
I^{-}/I_3^{-}	- 0,265	0,153
Tl/Tl^{+}	- 0,767	- 0,728
$Ca_{\downarrow}/Ca^{2+}$	- 3,050	- 3,26
$Na_{\downarrow}/Na^{+}$	- 3,050	- 3,104
$Li_{\downarrow}/Li^{+}$	- 3,265	- 3,432
$K_{\downarrow}/K^{+}$	- 3,354	- 3,317
$Rb_{\downarrow}/Rb^{+}$	- 3,379	- 3,316
$Cs_{\downarrow}/Cs^{+}$	- 3,399	- 3,315

réaction

$$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(Hg)$$

n'est pas réversible, nous avons renoncé à la mesure du potentiel normal du lithium.

La détermination par M. SALOMON (190) de la force électromotrice standard de la pile :

$$Li_{\downarrow}/LiCl,\ TlCl_{\downarrow}/Tl(Hg) \qquad p.10$$

permet de calculer $(E^o(Tl)-E^o(Li))$, et donc le potentiel normal du lithium, connaissant le produit de solubilité du chlorure de thallium.

La valeur déterminée par J.N. BUTLER (pK_{So} = 12,4) conduit à

$$E^o(Li) = -3,344\ V$$

En prenant pK_{So} = 11,8, valeur déterminée au laboratoire (153) en présence de perchlorate de tétraéthylammonium 0,1M, et corrigée de l'influence de la force ionique on obtient :

$$E^o(Li) = -\ 3,307\ V$$

Dans une étude (192) où il a comparé les solutions, dans le carbonate de propylène, des électrolytes KI et LiI, M. SALOMON signale que à 25°C, la force électromotrice standard de la pile

$$K_{\downarrow}/KI/LiI/Li_{\downarrow} \qquad p.11$$

est de 0,089V. A partir du potentiel normal du potassium déterminé précédemment, on déduit :

$$E^o(Li) = -(3,265 \pm 0,003)V$$

Cette dernière valeur nous paraît être la plus vraisemblable. En effet, bien que la pile 11 soit la combinaison des piles

$$K_{\downarrow}/KI,TlI_{\downarrow}/Tl(Hg)$$

et

$$Li_{\downarrow}/LiI,TlI_{\downarrow}/Tl(Hg)$$

La connaissance exacte de $pK_{So}(TlI)$ n'est pas une condition nécessaire à la détermination de E^o_{11} et du potentiel normal du lithium.

D.R. COGLEY et J.N. BUTLER (45) ayant mesuré la f.e.m. de la pile $Li_{\downarrow}/Li^+/Li(Hg)$: E^o = 0,8438V

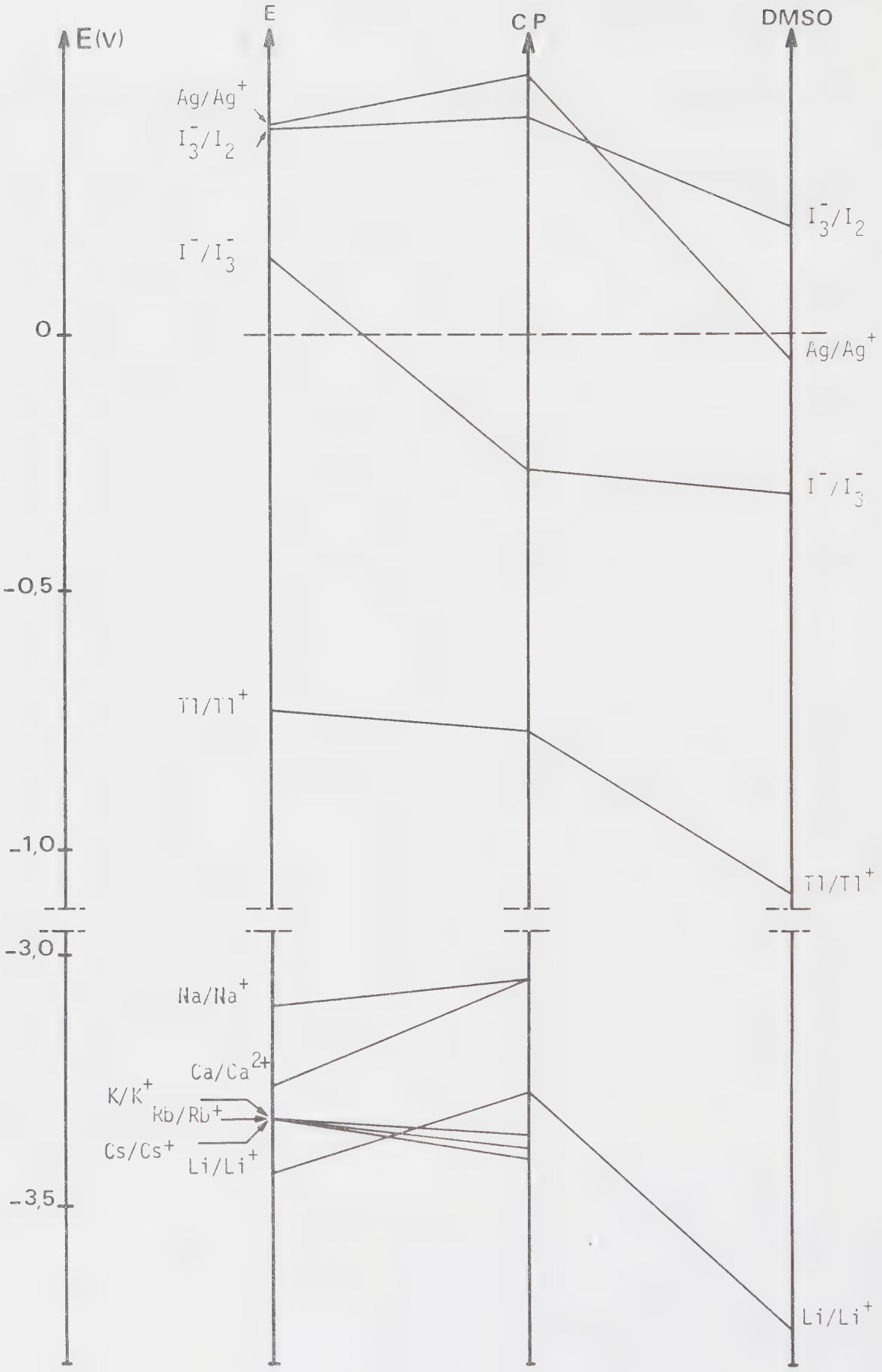


Figure 17 - Comparaison des échelles d'oxydo-réduction dans l'eau (E), le carbonate de propylène (CP) et le diméthylsulfoxyde (DMSO).

on en déduit

$$E^{o}(Li(Hg)) = -(2,421 \pm 0,003)V$$

Le tableau VI réunit les potentiels normaux des alcalins et du couple $Ca_{\downarrow}/Ca^{2+}$, ainsi que les potentiels normaux apparents (à la force ionique 0,1M) des systèmes I^-/I_3^-, I_3^-/I_2, $Ag_{\downarrow}/Ag^+$, $Tl_{\downarrow}/Tl^+$ et $Hg_{\downarrow}/Hg_2^{2+}$, dans le carbonate de propylène et dans l'eau, le potentiel normal du couple ferrocène-ferricinium étant pris comme référence dans les deux solvants. Pour le milieu aqueux, les valeurs ont été calculées à partir des potentiels normaux des systèmes ferrocène/ferricinium (62), $Li_{\downarrow}/Li^+$ (111), $Na_{\downarrow}/Na^+$ (138), $K_{\downarrow}/K^+$ (67), $Rb_{\downarrow}/Rb^+$ (140), $Cs_{\downarrow}/Cs^+$ (17), $Ca_{\downarrow}/Ca^{2+}$, $Ag_{\downarrow}/Ag^+$, $Tl_{\downarrow}/Tl^+$, $Hg_{\downarrow}/Hg_2^{2+}$, I^-/I_3^- et I_3^-/I_2 (134) déterminés par rapport à l'électrode à hydrogène.

3.4. Conclusion

Afin de comparer le carbonate de propylène (CP) à l'eau (E) et à un solvant aprotonique aux propriétés différentes, le diméthylsulfoxyde (DMSO), nous avons représenté sur la figure 17 les échelles des potentiels normaux des couples oxydo-réducteurs dans ces trois solvants ; le potentiel normal du système ferrocène-ferricinium est pris comme référence commune.

Les potentiels normaux du système I_3^-/I_2 sont à peu près identiques dans l'eau et dans le carbonate de propylène. Par contre l'iodure est un réducteur plus fort dans le solvant organique. Ceci est sans doute dû aux fortes interactions existant entre l'ion iodure et le milieu aqueux, donneur de liaison hydrogène. Les cations lithium, sodium et calcium, les plus "acides" parmi ceux que nous avons étudiés, sont plus énergiquement solvatés par l'eau que par le carbonate de propylène ; les métaux correspondants sont plus réducteurs en milieu aqueux.

Si les potentiels normaux du couple I^-/I_3^- sont voisins dans le carbonate de propylène et le diméthylsulfoxyde, l'iode est beaucoup moins oxydant dans le dernier solvant qui doit solvater plus fortement les molécules. La différence la plus importante entre ces deux solvants est la grande affinité du diméthylsulfoxyde pour les cations : le lithium y est beaucoup plus réducteur que dans le carbonate de propylène.

CHAPITRE 4

LES REACTIONS DE FORMATION DE COMPLEXES

Par ses propriétés solvatantes à l'égard des espèces dissoutes, un milieu réactionnel influe sur la formation des complexes. Ceci a été mis à profit par les chimistes qui, par le choix du solvant, peuvent agir sur le déroulement et le résultat d'une réaction. A l'inverse, l'étude d'un même équilibre dans divers solvants permet de comparer leur pouvoir solvatant à l'égard des ions ou molécules.

Pour déterminer les constantes de formation des complexes, nous devons disposer de méthodes indicatrices des concentrations. Ceci a limité notre choix à l'étude des complexes iode-iodure d'une part, et des complexes de l'ion argent(I) avec quelques anions, d'autre part. Dans la suite de ce travail, les résultats obtenus permettront de calculer les coefficients d'activité de transfert de diverses espèces anioniques.

4.1. Complexes iode-iodure

Dans de nombreux solvants l'iode forme avec l'iodure un complexe I_3^- stable. L'étude voltampérométrique et potentiométrique des systèmes électrochimiques de l'iode (chap.3,§3-1) montre la stabilité du complexe I_3^- dans le carbonate de propylène ainsi que l'existence probable de l'espèce I_5^- dans les solutions riches en iode (chap.3 et annexe I).

4.1.1. Stabilité du complexe I_3^-

A l'équilibre

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

correspond la constante de formation

$$(1) \qquad \beta_1 = \frac{|I_3^-|}{|I_2|.|I^-|}$$

Considérons une solution contenant les trois espèces I^-, I_3^- et I_2 en équilibre. Le potentiel est donné par l'une ou l'autre des expressions :

$$(2) \qquad E = E'^{o}(I^-/I_3^-) + \frac{0,059}{2} \log \frac{|I_3^-|}{|I^-|^3}$$

$$(3) \qquad E = E'^{o}(I_3^-/I_2) + \frac{0,059}{2} \log \frac{|I_2|^3}{|I_3^-|^2}$$

De ces trois relations il découle que :

$$p\beta_1 = - \log \beta_1 = \frac{\{E'^{o}(I^-/I_3^-) - E'^{o}(I_3^-/I_2)\}}{0,088}$$

Rappelons les valeurs des potentiels normaux des systèmes électrochimiques de l'iode :

$$E'^{o}(I^-/I_3^-) = - 0,265 \text{ V et } E'^{o}(I_3^-/I_2) = 0,420 \text{ V}$$

On en déduit donc :

$$p\beta_1 = - 7,8 \pm 0,1$$

Dans le tableau VII nous avons réuni les valeurs de $p\beta_1$ dans quelques solvants.

TABLEAU VII

Valeurs de la constante de stabilité de $I_3^-(p\beta_1)$, dans l'eau(E), l'acétonitrile(AN), l'anhydride acétique(AA), le diméthylformamide(DMF), le diméthylsulfoxyde(DMSO) et le sulfolanne (TMS)

E	AN	AA	DMF	DMSO	TMS
- 2,9 (201)	- 6,8 (1,12)	- 8,3 (177)	- 7,8 (203)	- 5,9 (55)	- 7,5 à 30°C (64)

Le carbonate de propylène est donc un des solvants où le complexe I_3^- est le plus stable.

4.1.2. *Stabilité du complexe I_5^-*

Considérons le titrage potentiométrique d'une solution d'iode dont la concentration initiale est C_o, par une solution d'iodure, la fraction de titrant ajoutée étant x. L'équation de la courbe de titrage est de la forme :

$$E = E'^{o}(I_3^-/I_2) + 0{,}029 \log C_o + 0{,}029 \log \{\frac{(1-x)^3}{x^2}\}$$

x étant supérieur à 0,2 (annexe I). Lorsque x est compris entre 0 et 0,2 les conditions sont favorables à la formation de I_5^- selon :

$$2\ I_2 + I^- \rightleftharpoons I_5^-$$

La constante de stabilité de cet ion complexe

$$\beta_{21} = \frac{|I_5^-|}{|I_2|^2 . |I^-|}$$

a été calculée à partir des premiers points de titrage. Quelle que soit la valeur de x, les concentrations de l'iode et du triiodure en solution sont données par les relations :

$$|I_2| = C_o(1-x) - \varepsilon$$

$$|I_3^-| = x\ Co - \varepsilon$$

ε étant la concentration de I_5^-.

Jusqu'à x = 0,1, ε est négligeable devant $C_o(1-x)$, la concentration de l'iode libre en solution.

Donc,

$$|I_2| = C_o(1-x)$$

Le potentiel d'équilibre de l'électrode indicatrice est donné par la relation de NERNST :

$$E = E'^{o}(I_3^-/I_2) + 0{,}029 \log \frac{|I_2|^3}{|I_3^-|^2}$$

$$E = E'^{o}(I_3^-/I_2) + 0{,}029 \log \{\frac{(C_o - x\ C_o)^3}{(x\ C_o - \varepsilon)^2}\}$$

A partir de la mesure de E, il est donc possible de calculer la concentration ε de l'ion complexe I_5^-, puis les concentrations en iode et en triiodure.

Le tableau suivant rassemble les concentrations des diverses espèces et les valeurs calculées de log β_{21}, au début du titrage d'une solution $1{,}02.10^{-2}$M en iode ; la force ionique du milieu est maintenue constante par du perchlorate de tétraéthylammonium à la concentration 0,1M.

TABLEAU VIII

Concentrations des diverses espèces au début du titrage d'une solution d'iode par l'iodure de tétraéthylammonium. Valeurs calculées de la constante de stabilité de I_5^-(log β_{21}).

x	0,016	0,033	0,049	0,066	0,082	0,099	0,115
$10^4.\|I_5^-\|$	0,66	1,45	2,18	2,81	3,49	4,01	4,56
$10^4.\|I_3^-\|$	1,00	1,91	2,85	3,90	4,89	6,04	7,16
$10^3.\|I_2\|$	10,00	9,86	9,70	9.53	9,36	9,19	9,02
log β_{21}	9,63	9,69	9,70	9,68	9,68	9,66	9,65

soit $p\beta_{21} = -9{,}7 \pm 0{,}1$

Le fait d'obtenir une valeur constante de β_{21} pour les divers points considérés est une confirmation de l'existence du complexe I_5^- dans le carbonate de propylène.

La présence de I_5^- a été mise en évidence dans de nombreux milieux : l'eau (201), l'hexaméthylphosphorotriamide (1), l'acétonitrile et le méthanol ainsi que leurs mélanges avec l'eau (12). C'est une espèce relativement stable dans le carbonate de propylène ; dans l'éthanol et l'acétonitrile les valeurs de $p\beta_{21}$ sont respectivement - 1,8 et - 2,1 (12).

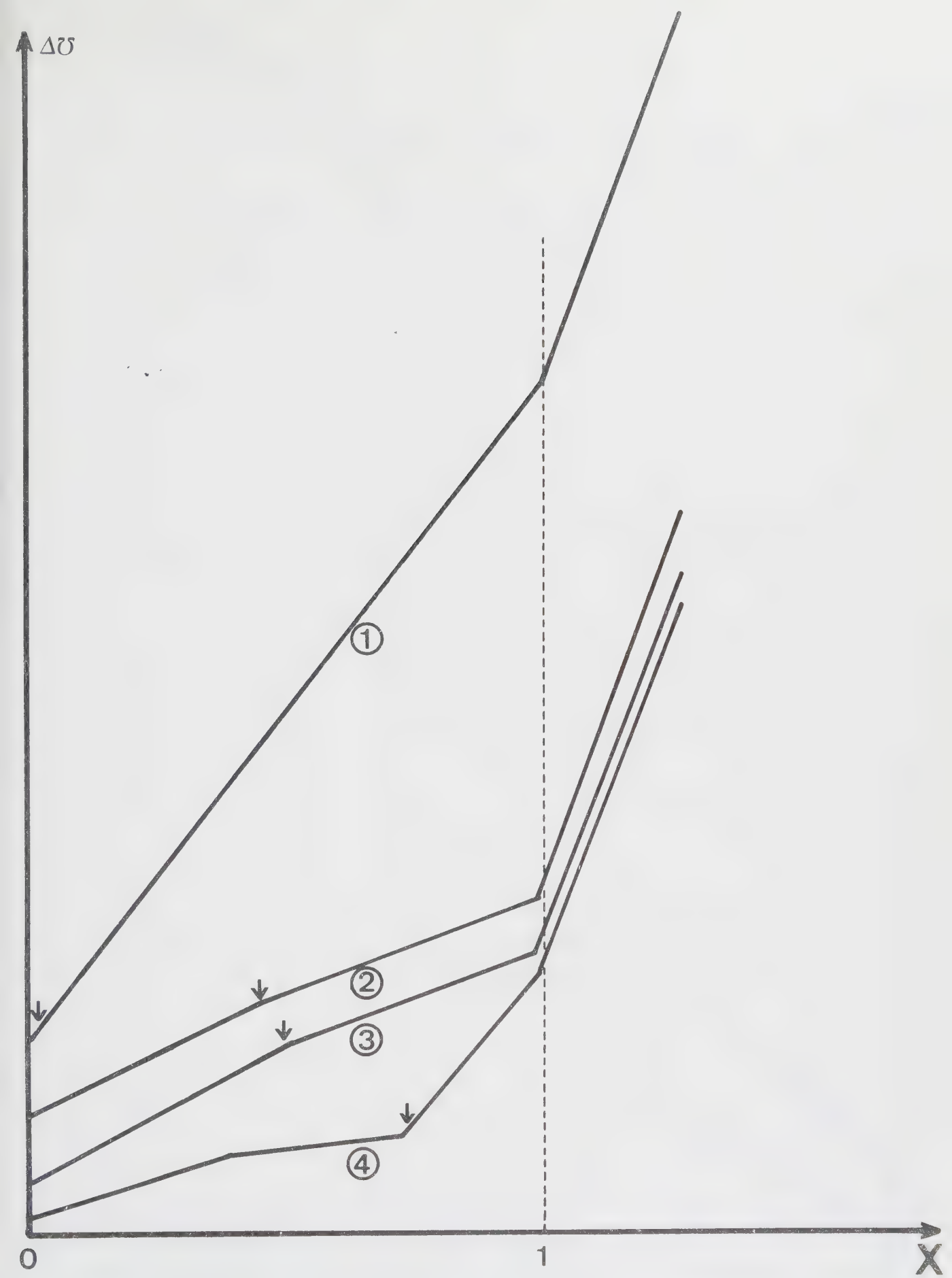


Figure 18 - Titrages conductimétriques par le perchlorate d'argent.

Courbe 1 : $Bu_4NB\phi_4$ 0,01 M Courbe 3 : Bu_4NBr 0,01 M

Courbe 2 : Et_4NCl 0,01 M Courbe 4 : Et_4NI 0,01 M

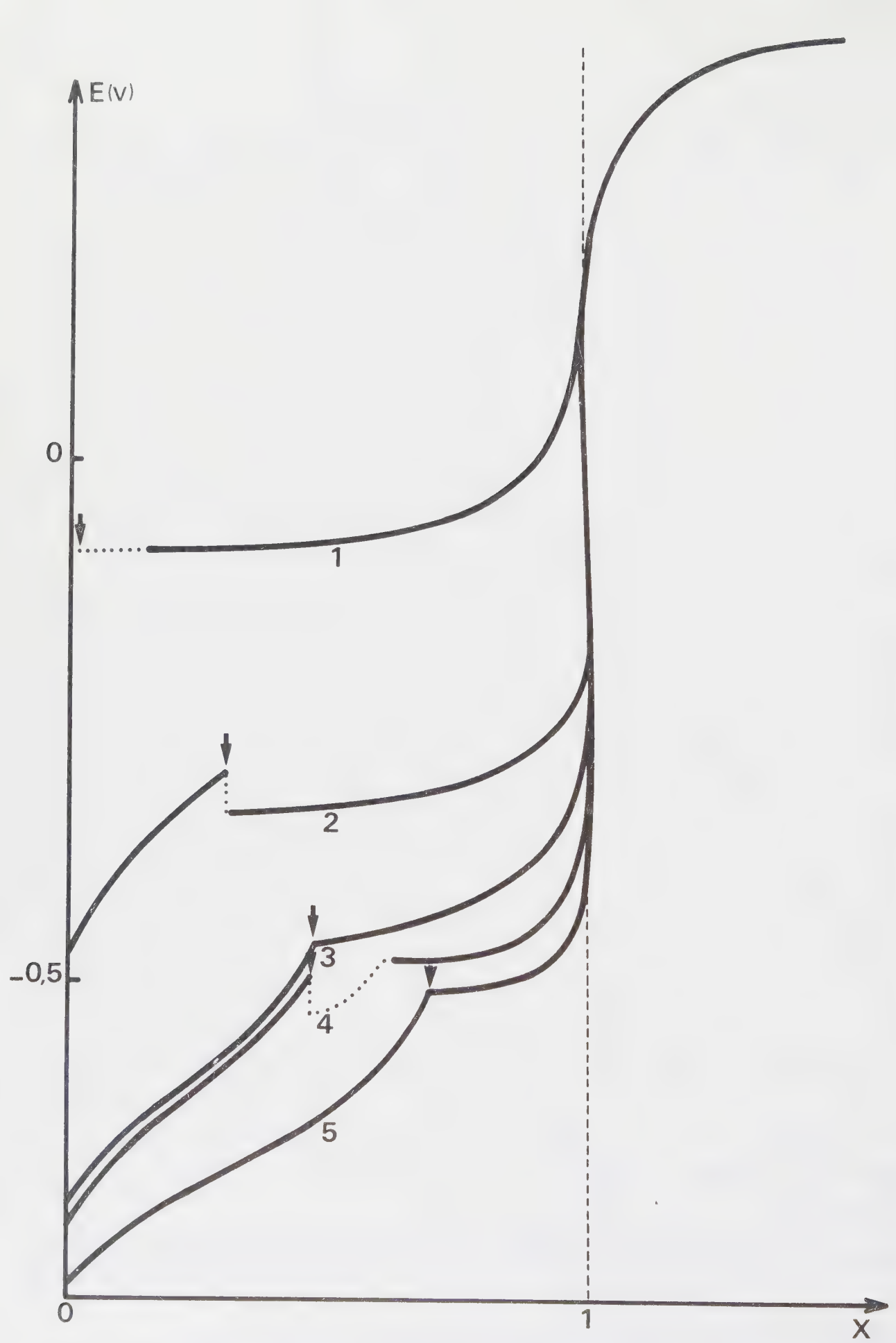


Figure 19 - Titrages potentiométriques par le perchlorate d'argent. Et_4NClO_4 0,1 M.
Courbe 1 : $Bu_4NB\phi_4$ 0,01M Courbe 2 : Et_4NSCN 0,01 M Courbe 3 : Et_4NCl 0,01 M
Courbe 4 : Bu_4NBr 0,01M Courbe 5 : Et_4NI 0,01 M.

4.2. Etude des complexes de l'ion argent(I)

L'électrode d'argent est indicatrice de la concentration des ions Ag^+ dans le solvant (chap.3,§3-2). Nous l'avons utilisée pour déterminer, par des mesures potentiométriques, les formules et les constantes de stabilité des complexes de l'argent(I) avec divers anions (tétraphénylborate, chlorure, bromure, iodure et thiocyanate) dont les sels d'ammoniums quaternaires sont des électrolytes forts.

L'analyse des courbes de titrage conductimétrique de solutions des sels précédents par le perchlorate d'argent (figure 18) nous a permis de démontrer l'existence éventuelle d'espèces solubles, mono ou polynucléaires, et des sels insolubles $AgX_{\downarrow}$. Les formules et les constantes de stabilité des différents complexes ont été déterminées par l'exploitation des courbes de titrage potentiométrique (figure 19).

Ces déterminations ont été effectuées à la température ordinaire (22°C), la force ionique étant maintenue constante par un électrolyte indifférent, le perchlorate de tétraéthylammonium à la concentration 0,1M. Les analyses des courbes de titrage potentiométrique sont détaillées dans l'annexe II. Les valeurs des constantes ainsi déterminées sont rassemblées dans le tableau IX.

TABLEAU IX

Constantes de stabilité des complexes de l'argent(I) avec quelques anions dans le carbonate de propylène, à la force ionique 0,1 M.

	$p\beta_2$	$p\beta_3$	$p\beta_{43}$	pK_p	pK_s
tétraphénylborate					12,5 ± 0,1
chlorure	-20,9 ± 0,1			19,1 ± 0,1	20,0 ± 0,1
bromure	-21,2 ± 0,1			19,9 ± 0,1	20,5 ± 0,1
iodure	-22,8 ± 0,1		-66,9±0,1	20,3 ± 0,1	21,8 ± 0,1
thiocyanate	-16,1 ± 0,2	-18,7±0,1		16,9 ± 0,1	16,4 ± 0,1

4.2.1. Complexe avec l'ion tétraphénylborate

Lors du titrage de tétraphénylborate de tétrabutylammonium par le perchlorate d'argent (figures 18 et 19, courbe 1), le tétraphénylborate d'argent précipite dès le début du titrage suivant la réaction

$$B\phi_4^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag\ B\phi_{4\downarrow}$$

Nous avons calculé le produit de solubilité du tétraphénylborate d'argent.

$$K_s = |B\phi_4^-| . |Ag^+|$$

4.2.2. Complexes avec les ions chlorure et bromure

Les ions chlorure et bromure ont des comportements tout à fait semblables. Les courbes de titrage conductimétrique du chlorure de tétraéthylammonium et du bromure de tétrabutylammonium par le perchlorate d'argent (figure 18, courbes 2 et 3) présentent un point singulier pour $x = \frac{1}{2}$. On retrouve cette singularité sur les courbes potentiométriques (figure 19, courbes 3 et 4). On peut donc admettre que le complexe soluble prépondérant se formant au début du titrage est du type AgX_2^-. La réaction de titrage est alors

$$2\ X^- + Ag^+ \rightleftharpoons AgX_2^-$$

A cet équilibre correspond la constante de formation :

$$\beta_2 = \frac{|AgX_2^-|}{|Ag^+| . |X^-|^2}$$

Par addition d'un excès d'argent, lors de la poursuite du titrage de X^- ($0,5 < x < 1$), l'halogénure d'argent précipite suivant la réaction :

$$AgX_2^- + Ag^+ \rightleftharpoons 2\ AgX_{\downarrow} \qquad K_p = |AgX_2^-| . |Ag^+|$$

La phénomène est semblable à la précipitation du tétraphénylborate d'argent. On détermine la valeur de K_p (annexe II) qui permet de calculer le produit de solubilité de l'halogénure d'argent par l'intermédiaire de la relation

$$K_s^2 = K_p / \beta_2$$

Les résultats concernant les complexes chlorure publiés par J.N. BUTLER (28) sont en accord avec ceux que nous avons obtenus ($p\beta_2 = -20{,}865$ et $pK_{So} = 19{,}87$). Cet auteur signale cependant la formation de l'espèce $AgCl_3^{2-}$. Nous pensons pour notre part que ce dernier complexe ne se forme pas d'une façon sensible (annexe II).

4.2.3. *Complexes avec l'ion thiocyanate*

Au début du titrage du thiocyanate de tétraéthylammonium par le perchlorate d'argent ($0 < x < 0{,}15$), il se forme le complexe $Ag(SCN)_3^{2-}$ selon la réaction :

$$3\ SCN^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag(SCN)_3^{2-} \qquad \beta_3 = \frac{|Ag(SCN)_3^{2-}|}{|Ag^+|.|SCN^-|^3}$$

A partir de $x = 0{,}15$ il se superpose un autre équilibre, la formation de $Ag(SCN)_2^-$ suivant la réaction :

$$2\ Ag(SCN)_3^{2-} + Ag^+ \rightleftharpoons 3\ Ag(SCN)_2^-$$

avec

$$K_2 = \frac{|Ag(SCN)_2^-|^3}{|Ag^+|.|Ag(SCN)_3^{2-}|^2}$$

La détermination des valeurs de β_3 et de β_2 (annexe II) permet de calculer K_2 :

$$K_2 = \beta_2^3/\beta_3^2$$

soit

$$pK_2 = -10{,}6 \pm 0{,}1$$

A partir des constantes β_2 et β_3 obtenues, nous avons calculé les valeurs théoriques du potentiel E pour différentes valeurs de x ; l'accord avec les résultats expérimentaux est satisfaisant (figure 20).

Lors de la poursuite du titrage ($0{,}5 < x < 1$), le thiocyanate d'argent précipite selon :

$$Ag(SCN)_2^- + Ag^+ \rightleftharpoons 2\ Ag\ SCN_{\downarrow}$$

Comme dans le cas de la précipitation du chlorure et du bromure d'argent, on détermine K_p et K_s.

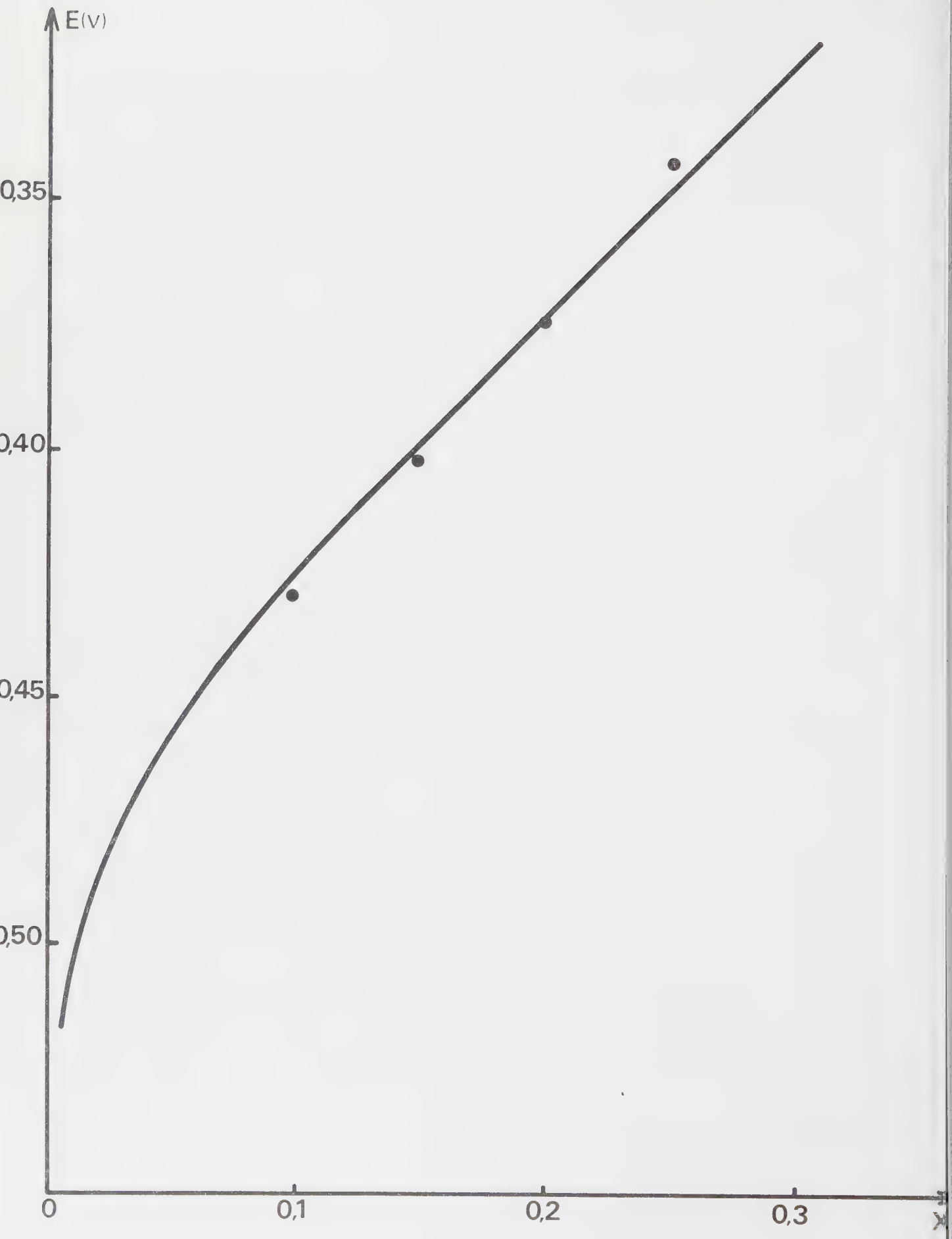


Figure 20 - Titrage potentiométrique de Et_4NSCN par $AgClO_4$

—— Courbe expérimentale ● Valeurs calculées à partir de β_2 et β_3

4.2.4. Complexes avec l'ion iodure

Le point singulier sur les courbes de titrage de l'iodure de tétraéthylammonium pour x = 0,75 (figure 18, courbe 4; figure 19, courbe 5) indique la formation du complexe de $Ag_3I_4^-$. L'existence d'une autre espèce soluble au début du titrage est cependant mise en évidence par conductimétrie (figure 18, courbe 4). L'analyse mathématique de la courbe de titrage potentiométrique pour $0 < x < 0,3$ indique la formation pratiquement quantitative du complexe AgI_2^- (annexe II) ; $Ag_3I_4^-$ est ensuite formé à partir de AgI_2^- suivant la réaction :

$$2\ AgI_2^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag_3I_4^-$$

A cet équilibre correspond la constante

$$K_{43} = \frac{|Ag_3I_4^-|}{|Ag^+| . |AgI_2^-|^2}$$

avec $pK_{43} = - 21,3 \pm 0,1$

Les valeurs de β_2 et de K_{43} conduisent à β_{43}, constante de formation de $Ag_3I_4^-$:

$$\beta_{43} = K_{43} . \beta_2^2$$

Les valeurs des constantes ainsi déterminées ont été confirmées par une exploitation mathématique des courbes de titrage expérimentales, à l'aide d'une calculatrice (NB) :

$$p\beta_2 = - 22,78 \pm 0,05 \qquad p\beta_{43} = - 67,13 \pm 0,09$$

l'accord est satisfaisant.

La précipitation de l'iodure d'argent a lieu à partir de $Ag_3I_4^-$. On définit la constante de précipitation

$$K_p = |Ag_3I_4^-| . |Ag^+|$$

que l'on peut calculer à partir des mesures expérimentales. Le produit de solubilité de l'iodure d'argent est obtenu en appliquant la relation

---

N.B. Ce travail a été effectué au centre de calcul de l'Université de MONTREAL sous la direction de Mr le Professeur R.L. BENOIT que nous tenons à remercier ici.

$$K_s^4 = K_p/\beta_{43}$$

Dans le tableau X nous avons réuni les valeurs des produits de solubilité de sels d'argent dans l'eau (E), le carbonate de propylène (CP), le diméthylsulfoxyde (DMSO), et le nitrométhane (NM) à la force ionique 0,1 M.

TABLEAU X

Produits de solubilité de sels d'argent dans divers solvants

Anions	E (184)	CP	DMSO (196)	NM (10)
Cl^-	9,5	20,0	10,4	21,2
Br^-	12,1	20,5	10,9	21,7
I^-	15 8	21,8	12,1	22,5
SCN^-	11,7	16,4	7,6	18,9
$AgCl_2^-$		19,1	9,1	20,9
$AgBr_2^-$		19,9	9,8	21,7
$B\phi_4^-$	17,2 (12)	12,5	4,7	15,5

Dans le carbonate de propylène les sels d'argent sont très insolubles, bien plus que dans l'eau et le diméthylsulfoxyde. Les produits de solubilité sont voisins de ceux que l'on observe dans le nitrométhane.

4.3. Conclusion

Dans l'eau et le diméthylsulfoxyde, la dissociation de l'anion triiodure et la solubilité des sels d'argent sont plus fortes que dans le carbonate de propylène. En milieux aqueux, ces phénomènes peuvent être attribués à la grande affinité existant entre l'eau et les anions accepteurs de liaison hydrogène. Par contre, dans le diméthylsulfoxyde, la plus faible stabilité des complexes doit son origine à une forte solvatation de la molécule d'iode d'une part et du cation argent d'autre part.

L'étude des complexes iode-iodure et des complexes de l'argent met en évidence la grande stabilité des composés formés dans le carbonate de propylène. Le comportement de ce dernier est à cet égard voisin de celui du nitrométhane ; ces deux milieux aprotoniques solvatent faiblement les anions.

CHAPITRE 5

LES REACTIONS ACIDE-BASE DANS LE CARBONATE DE PROPYLENE

Peu de travaux se rapportent au comportement acido-basique du carbonate de propylène. Certains auteurs (94,96,150) ont montré que ce solvant est un faible accepteur du proton. Le milieu ne sera donc pas nivelant à l'égard de nombreux acides comme le sont l'eau et certains solvants aprotoniques tel le diméthylsulfoxyde. Ceci a été mis à profit par N.A. BARANOV et coll. (8, 9,213) pour réaliser des titrages dans le carbonate de propylène contenant du méthanol, en utilisant l'électrode de verre comme électrode indicatrice de l'activité du proton. A notre connaissance, aucune étude du comportement de l'électrode à hydrogène dans le solvant pur n'a été publiée ; cependant R.F. NELSON et R.N. ADAMS (163) signalent, très brièvement, que la réduction du proton de l'acide picrique est réversible à l'électrode de platine poli.

Avant d'entreprendre l'étude proprement dite de l'acidité au sein du solvant, nous avons voulu déterminer la basicité de la molécule du carbonate de propylène. Les résultats de ce travail préliminaire ont orienté notre recherche d'un acide fort vers les composés qui sont de très forts donneurs de proton. Après l'analyse, par conductimétrie, de leur dissociation dans le solvant pur, nous avons testé le comportement de l'électrode à hydrogène en milieux très acide et de moyenne acidité. Les titrages de diverses bases par l'acide méthanesulfonique, à l'électrode à hydrogène, nous ont permis d'effectuer un classement de quelques couples acide-base de types HA/A^- et HB^+/B.

5.1. Basicité de la molécule de carbonate de propylène

Au chapitre 1 nous avons rappelé les résultats de la classification des solvants établie par V. GUTMANN (103) selon leur pouvoir donneur vis-à-vis d'un accepteur d'électron, le pentachlorure d'antimoine : le carbonate de propylène est un faible donneur d'électron, comme l'acétonitrile et le sulfolanne.

Pour notre part nous avons voulu examiner la fixation du proton sur la molécule de carbonate de propylène. La spectroscopie infrarouge est une des méthodes les mieux adaptées à ce genre d'étude. La vibration de valence de la liaison C=O est située à 1780 cm^{-1} pour le liquide ; elle se déplace à 1830 cm^{-1} pour le carbonate de propylène dissous dans le tétrachlorure de carbone. La bande observée n'est pas parfaitement symétrique ; il y a un léger épaulement vers les basses fréquences en infrarouge et vers les hautes fréquences en spectroscopie Raman. La déformation de la bande de vibration $\nu_{C=O}$ du carbonate d'éthylène, composé très proche, est attribuée à une résonance de FERMI (5,76). Nous pensons qu'il en est de même dans le cas du carbonate de propylène car celui-ci n'est que très peu ou pas du tout associé à l'état liquide (89,119).

Nous avons choisi le p-chlorophénol et le trifluoroéthanol comme donneurs de liaison hydrogène. Lorsque le p-chlorophénol est ajouté à la solution de carbonate de propylène dans le tétrachlorure de carbone, on remarque dans le spectre, vers 1800 cm^{-1}, une bande due à l'association. Si le carbonate de propylène est dissous dans le trifluoroéthanol pur, la bande de vibration libre disparaît totalement ; il apparaît à 1785 cm^{-1} une bande correspondant à une association de type 1-1 avec un proton du donneur, et à 1750 cm^{-1} une seconde bande due à l'association de type 1-2 avec un nouveau proton.

Nous avons calculé la valeur de K, constante de l'association p-chlorophénol-carbonate de propylène dans le tétrachlorure de carbone. Cette détermination ayant été effectuée pour d'autres composés (4), nous avons pu classer le carbonate de propylène par rapport à d'autres accepteurs de liaisons hydrogène en considérant que la valeur de K est une évaluation de la basicité de la molécule (tableau XI).

TABLEAU XI

Constantes d'association (K) de quelques accepteurs de liaisons hydrogène avec le p-chlorophénol.

carbonate de propylène	16,3
acétone	20,0
tétrahydrofuranne	23,0
pyridine	113,0
diméthylformamide	131,0
diméthylacétamide	171,0
diméthylsulfoxyde	476,0

Ces résultats sont en bon accord avec le classement établi par V. GUTMANN (103) ; ils confirment bien que le carbonate de propylène est un accepteur faible de proton. Cette particule se fixe sur le groupement carbonyle de la molécule. Il ne faut toutefois pas écarter la protonation du carbonate de propylène par l'intermédiaire des deux atomes d'oxygène du cycle dont la "basicité" doit être cependant plus faible.

. Dans ce solvant ayant peu d'affinité pour le proton, il est en principe possible d'atteindre des niveaux d'acidité élevés. Ainsi le benzoyl-4-biphényle et le benzoyl-2-naphtalène sont protonés dans le carbonate de propylène par des acides tels que $HFSO_3$, $H_2S_2O_7$, $HSbCl_6$ et HPF_6. Ces deux carbures sont des bases appartenant à la famille des indicateurs de HAMMETT ; dans l'échelle d'acidité en milieu aqueux, les $pK(HB^+)$ de ces indicateurs sont respectivement - 6,31 et - 6,04 (169). La fonction H_o définie par L.P. HAMMETT et A.J. DEYRUP (105) est une mesure du niveau d'acidité atteint en présence d'acide :

$$H_o = \overset{E}{pK}(HB^+) - \log \frac{C(HB^+)}{C(B)} = - \log \frac{a(H^+).y(B)}{y(HB^+)}$$

TABLEAU XII

Valeurs de la fonction H_o de HAMMETT pour les solutions d'acide disulfurique dans le carbonate de propylène.

Indicateur	$^{E}pK(HB^+)(169)$	$\lvert H_2S_2O_7 \rvert$ totale	$\lvert H^+ \rvert$	$\frac{C(HB^+)}{C(B)}$	H_o
méthyl-4-dinitro-2,6-aniline	- 4,44	$3,3\ 10^{-3}$	$2,8\ 10^{-3}$	0,70	- 4,3
		$6,9\ 10^{-3}$	$5,2\ 10^{-3}$	1,59	- 4,6
		$1,1\ 10^{-3}$	$7,4\ 10^{-3}$	3,11	- 4,9
dinitro-2,4-aniline	- 4,53	$3,7\ 10^{-3}$	$3,1\ 10^{-3}$	3,72	- 5,1
		$4,7\ 10^{-3}$	$3,8\ 10^{-3}$	3,56	- 5,1
		$7,0\ 10^{-3}$	$5,3\ 10^{-3}$	9,82	- 5,5
		$1,7\ 10^{-2}$	$1,0\ 10^{-2}$	9,83	- 5,5
N,N-diméthyl-trinitro-2,4,6-aniline	- 4,81	$3,4\ 10^{-3}$	$2,9\ 10^{-3}$	0,14	- 4,0
		$6,0\ 10^{-3}$	$4,6\ 10^{-3}$	0,21	- 4,1

$E_{K(HB^+)}$ est la constante de dissociation de la forme protonée de l'indicateur B, dans l'eau ; $C(HB^+)$ et C(B) sont les concentrations (molarités) des formes acide et basique de l'indicateur, dans le milieu où se fait l'étude ; ces concentrations sont mesurées par spectrophotométrie. $a(H^+)$ est l'activité du proton dans le solvant, référence faite à l'eau ; y(B) et $y(HB^+)$ sont les coefficients d'activités de B et de HB^+ dans le solvant (échelle molaire).

Dans le tableau XII nous avons fait figurer les valeurs H_o obtenues dans le carbonate de propylène pour diverses molarités d'acide disulfurique $H_2S_2O_7$. Les concentrations en proton libre ont été calculées à partir de la constante de dissociation de $H_2S_2O_7$ dans le carbonate de propylène : $pK(H_2S_2O_7) = 1,8$ (ce chapitre,§5-2-1). Ces déterminations sont faites en milieu rigoureusement anhydre. En effet, l'acide disulfurique est hydrolysable ; sa réaction sur l'eau est suivie par conductimétrie. Pour cette étude nous avons utilisé trois indicateurs de HAMMETT, la N-N-diméthyl-trinitro-2,4,6-aniline, la dinitro-2,4-aniline et la méthyl-4-dinitro-2,6-aniline ; les concentrations en solution des formes acide et basique de ces trois nitroanilines ont été mesurées par spectrophotométrie.

Dans le cas de la dinitro-2,4-aniline, les bandes d'absorption des formes acide et basique de l'indicateur ne sont pas bien séparées ; pour déterminer les concentrations des deux formes colorées, il a donc été nécessaire de mesurer les densités optiques aux deux longueurs d'onde : $\lambda^{B}_{max} = 342$ nm et $\lambda^{HB^+}_{max} = 304$ nm. Les formes acides des deux autres indicateurs n'absorbent qu'à des longueurs d'onde inférieures à 250 nm, aussi les mesures ont-elles été effectuées à la longueur d'onde d'absorption de la forme basique : 444 nm pour la méthyl-4-dinitro-2,6-aniline et 377 nm pour la N-N-diméthyl-trinitro-2,4,6-aniline.

Les trois indicateurs utilisés conduisent à des valeurs de H_o différentes pour des concentrations très voisines en acide disulfurique ; il est probable que l'écart entre les valeurs de $pK(HB^+)$ n'est pas le même dans le carbonate de propylène que dans l'eau. Néanmoins, pour de faibles concentrations d'acide, les niveaux d'acidité atteints sont élevés ; dans les mélanges eau-acide sulfurique (160) la valeur de H_o est de - 4,9 pour une concentration en acide dix fois molaire. Pour des concentrations 10^{-3}M et 10^{-2}M d'acide disulfurique dans le nitrométhane on obtient respectivement $H_o = - 6,7$ et $H_o = - 7,7$ (72,73) ; le carbonate de propylène serait donc plus basique que le nitrométhane.

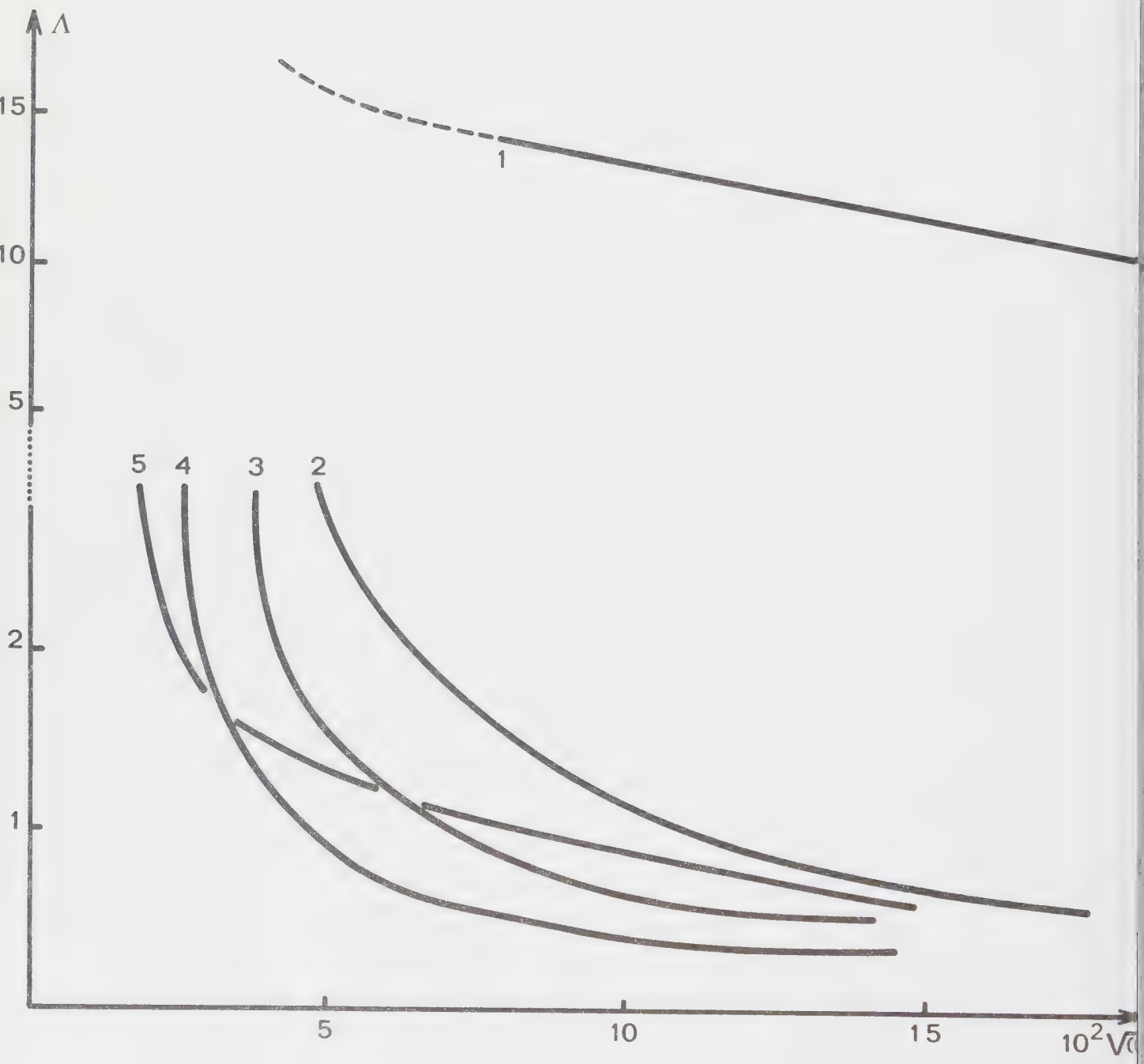


Figure 21 - Etude conductimétrique de la dilution de quelques acides.

1. acide fluorosulfonique
2. acide chlorhydrique
3. acide méthanesulfonique
4. acide p-toluène sulfonique
5. acide acétique

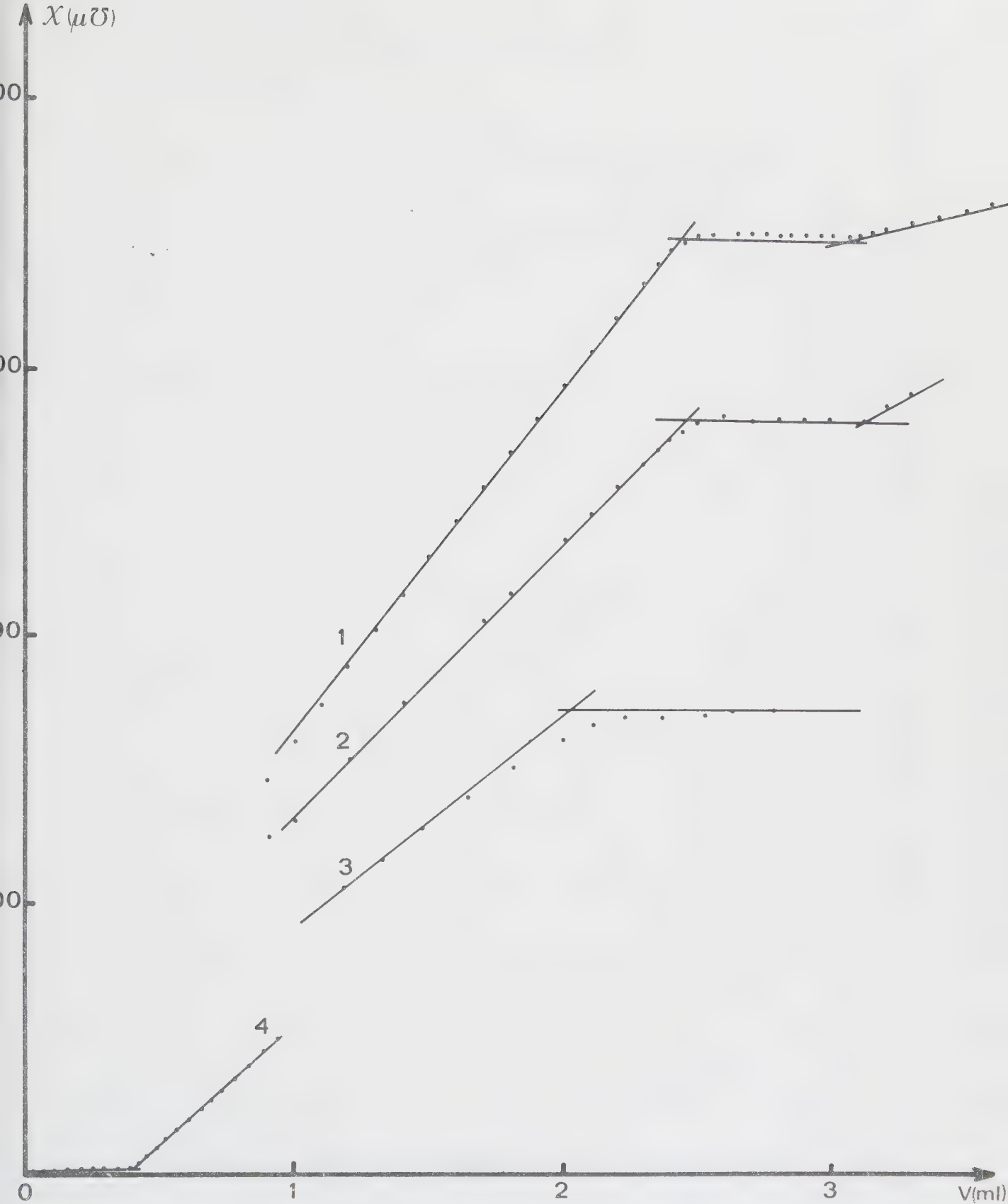


Figure 22 - Titrages conductimétriques par l'acide fluorosulfonique

Courbe 1 : pyridine Courbe 3 : diméthylsulfoxyde

Courbe 2 : diphénylguanidine Courbe 4 : eau

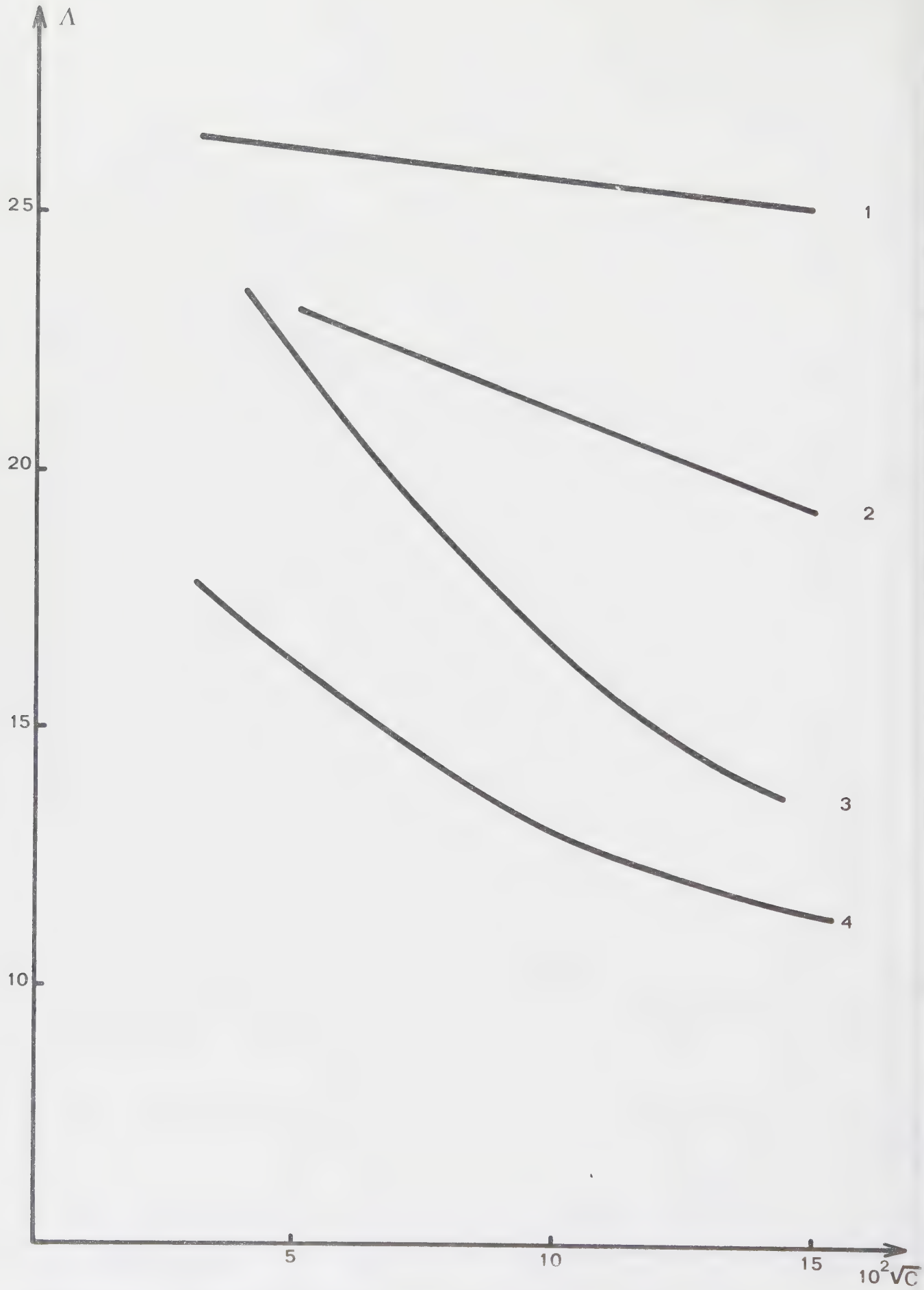


Figure 23 - Etude conductimétrique de la dilution de quelques acides.

Courbe 1 : HPF_6 Courbe 3 : $HFSO_3$

Courbe 2 : $HSbCl_6$ Courbe 4 : $H_2S_2O_7$

5.2. Etude des milieux très acides

5.2.1. *Recherche d'un acide fort*

Des acides tels que les acides chlorhydrique, sulfurique, méthanesulfonique et p-toluènesulfonique, dissociés en milieu aqueux, sont des électrolytes extrêmement faibles dans le carbonate de propylène (figure 21). La conductimétrie nous a permis de déterminer les constantes de dissociation de certains acides $HFSO_3$, $H_2S_2O_7$, $HSbCl_6$ et HPF_6.

a) Etude conductimétrique des solutions des acides fluorosulfonique ($HFSO_3$) et disulfurique ($H_2S_2O_7$)

Ces deux acides réagissent sur les traces d'eau contenues dans le solvant. Il y a hydrolyse selon les réactions :

$$HFSO_3 + H_2O \rightleftharpoons HF + H_2SO_4$$

$$H_2S_2O_7 + H_2O \rightleftharpoons 2\ H_2SO_4$$

Nous avons vérifié par polarographie et par voltampérométrie à l'électrode de platine platiné qu'après réaction la solution contient les acides HF et H_2SO_4 qui ne sont pas dissociés. Cette réaction a été mise à profit pour doser l'eau ainsi que pour déshydrater le solvant, le titrage étant suivi par conductimétrie. La courbe 4 de la figure 22 représente un titrage d'eau par $HFSO_3$; dans le cas de l'acide disulfurique l'allure de la courbe est identique. La réaction d'hydrolyse est quantitative. Après le point équivalent la conductivité de la solution augmente du fait de la dissociation de l'acide. L'eau peut jouer le rôle d'indicateur de fin de réaction lors du titrage de bases plus fortes qu'elle par des acides tels que $HFSO_3$ ou $H_2S_2O_7$ (figure 22). L'acide fluorosulfonique dans le sulfolanne (16) et l'acide chlorosulfonique dans le nitrométhane (72,73) réagissent sur l'eau de façon comparable.

Il est donc possible d'obtenir dans le carbonate de propylène, des solutions anhydres des acides $HFSO_3$ et $H_2S_2O_7$. Les produits d'hydrolyse de ces acides, HF et H_2SO_4 d'une part, H_2SO_4 d'autre part, ne sont pas dissociés dans le solvant. Ces résultats nous ont permis d'étudier, par conductimétrie la dissociation des acides $HFSO_3$ et $H_2S_2O_7$ dans le carbonate de propylène anhydre. Sur la figure 23 sont représentées les variations

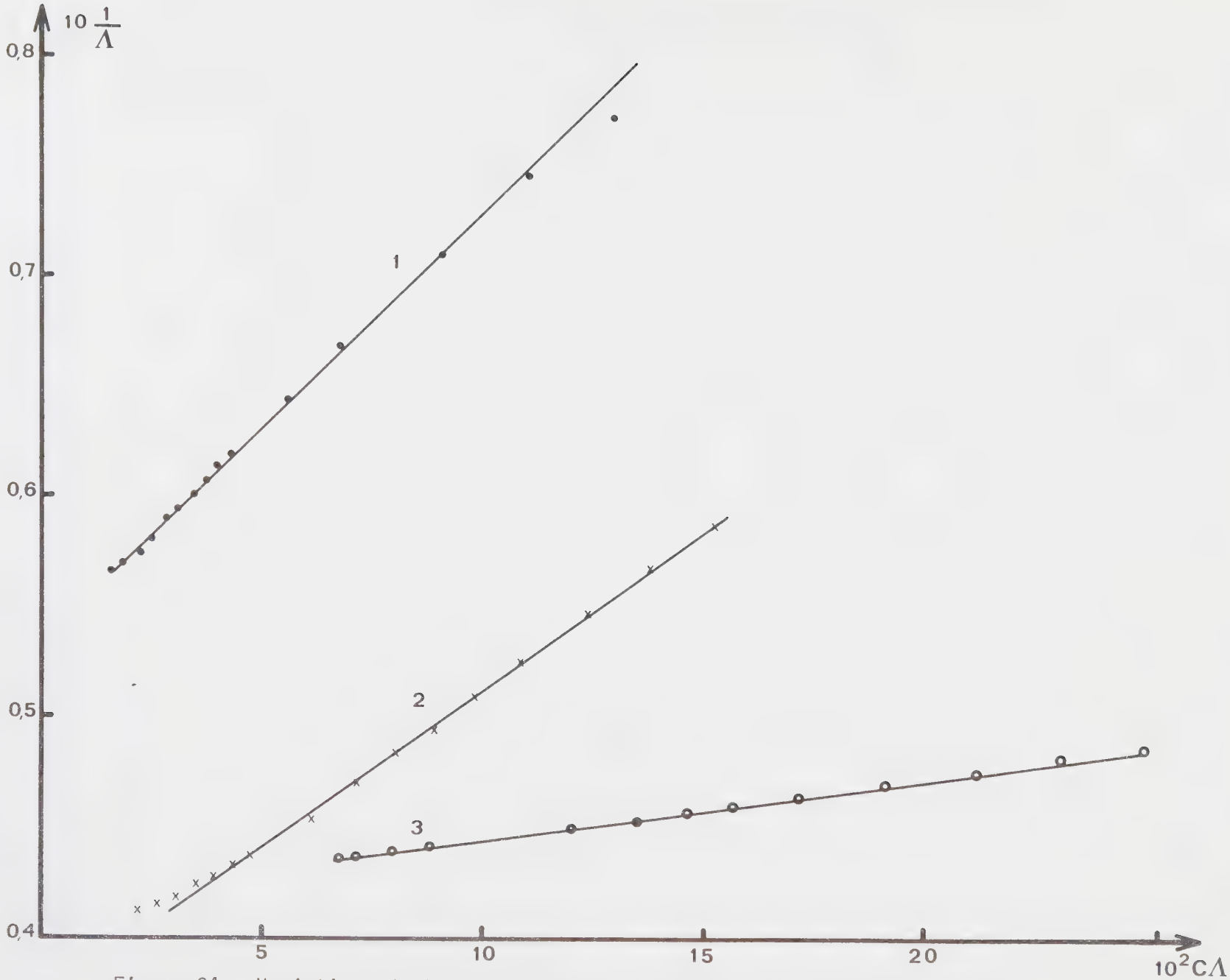


Figure 24 - Variations de 1/Λ en fonction de CΛ, lors de la dilution des acides :
Courbe 1 : $H_2S_2O_7$ Courbe 2 : $HFSO_3$ Courbe 3 : $HSbCl_6$

de la conductivité équivalente (Λ) des solutions de ces acides en fonction de $\sqrt{C}$, C étant la concentration de l'acide introduit, après neutralisation de l'eau résiduelle du solvant. Les acides $HFSO_3$ et $H_2S_2O_7$ ne sont pas totalement dissociés dans le carbonate de propylène. Les constantes de dissociation et les conductivités équivalentes limites (Λ_o) de ces acides ont été déterminées par la méthode de C.A. KRAUS et W.C. BRAY (128). Selon ces auteurs les paramètres Λ,Λ_o, C et K(HA) sont reliés par la relation :

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{C\Lambda}{K(HA).\Lambda_o^2} + \frac{1}{\Lambda_o}$$

K(HA) étant la constante de dissociation de l'acide HA.

Les variations de $1/\Lambda$ en fonction de $C\Lambda$ sont bien linéaires (figure 24). L'extrapolation graphique conduit aux résultats consignés dans le tableau suivant.

TABLEAU XIII

Conductivités équivalentes limites et constantes de dissociation des acides fluorosulfonique et disulfurique dans le carbonate de propylène anhydre.

	Λ_o ($ohm^{-1}.cm^2.mole^{-1}$)	K(HA)
$HFSO_3$	26,8	$10^{-2,0}$
$H_2S_2O_7$	18,7	$10^{-1,8}$

Comme dans le nitrométhane (182) et le sulfolanne (16), ces deux acides ne sont pas totalement dissociés dans le carbonate de propylène. Nous devons donc rechercher des acides dont l'anion sera plus fortement solvaté que FSO_3^- et $HS_2O_7^-$.

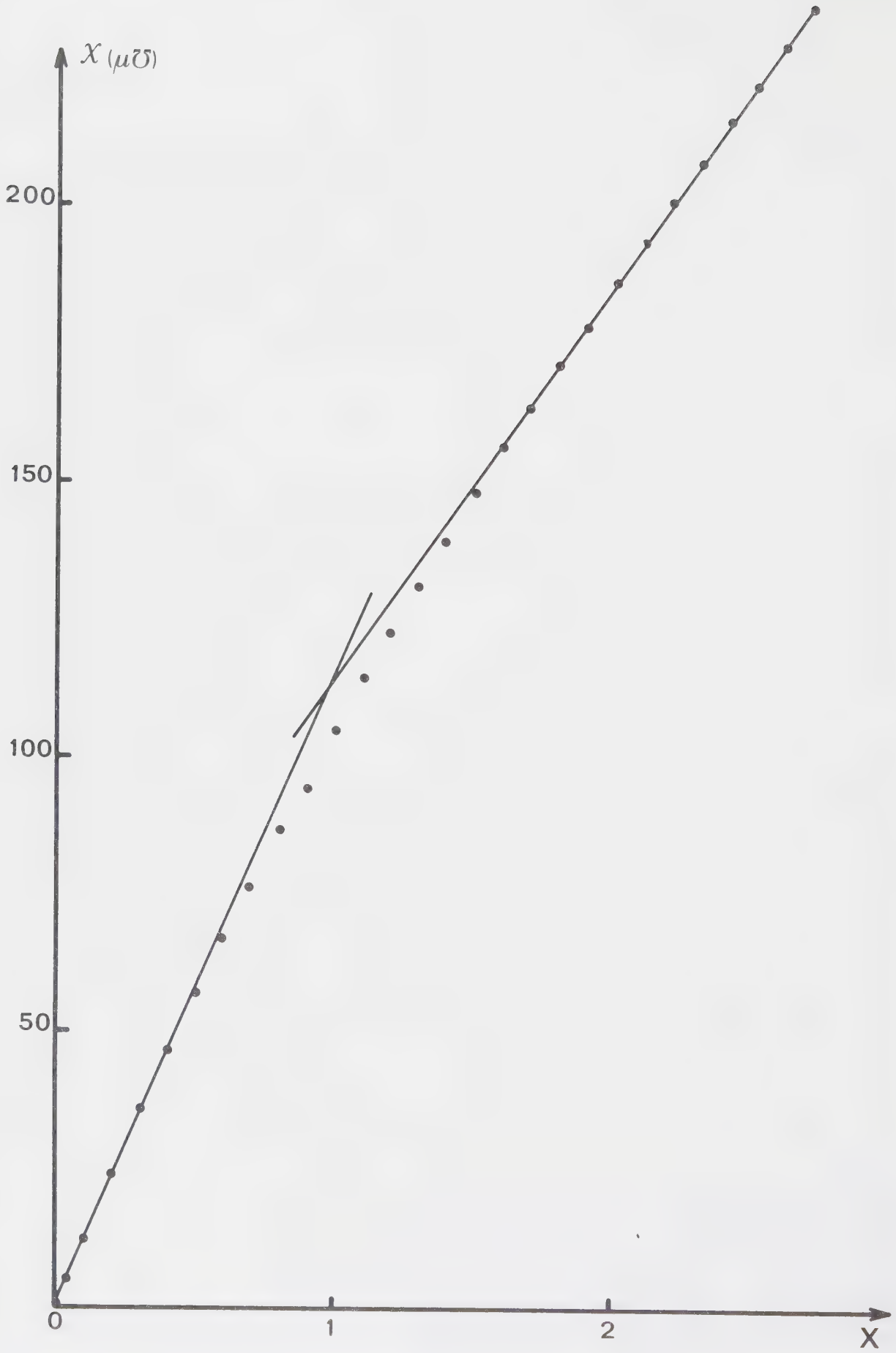


Figure 25 - Titrage conductimétrique de HCl (5.10^{-3}M) par $SbCl_5$ (5.10^{-2}M).

b) Comportement des acides $HSbCl_6$ et HPF_6

Certains acides de LEWIS, du type AX_n forment avec les anions des acides halogénés, des complexes anioniques AX_{n+1}^- susceptibles d'être fortement solvatés par le carbonate de propylène car ce sont de gros anions polarisables ; l'acide correspondant HAX_{n+1} pourrait alors être fort. Nous avons vérifié par conductimétrie que les réactions de $AlCl_3$ ou $SbCl_3$ avec l'acide chlorhydrique ne conduisent pas à des acides totalement dissociés. Par contre, les solutions de $HCl-SbCl_5$ et $HF-PF_5$ sont très conductrices, de plus le niveau d'acidité y est élevé car une base aussi faible que le benzoyl-4-biphényle y est protonée ($pK_{(HB^+)}^E = - 6,3$).

Le pentachlorure d'antimoine est un accepteur fort de l'ion chlorure (103). D'après R.L. BENOIT et coll. (16), dans le sulfolanne, l'acide $HSbCl_6$ est un électrolyte totalement dissocié. Comme le montre la courbe de titrage conductimétrique de HCl par $SbCl_5$ dans le carbonate de propylène, la réaction d'addition de l'ion chlorure sur $SbCl_5$ est quantitative (figure 25) ; le produit de la réaction est un électrolyte fort.

En solution dans le carbonate de propylène, le pentachlorure d'antimoine est réductible à l'électrode de platine platiné vers 1,1 V (figure 26). L'addition d'acide chlorhydrique ou de chlorure de sodium a pour effet de déplacer la vague de réduction de Sb(V) d'environ 0,7 V vers les potentiels plus négatifs. La voltampérométrie confirme donc la formation et la stabilité de l'ion $SbCl_6^-$. Lorsque la solution est saturée en hydrogène (figure 26) le système fixant le potentiel de l'électrode à courant nul est sans aucun doute le système mixte $H_2/Sb(V)$.

L'étude conductimétrique de la dissociation de l'acide hexachloro-antimonique a été effectuée par dilution d'une solution fraîchement préparée (cf. annexe III) dans le solvant préalablement déshydraté par $H_2S_2O_7$. La variation de la conductivité équivalente Λ en fonction de la racine carrée de la concentration en $HSbCl_6$ est pratiquement linéaire (figure 23). Cependant cet acide n'est pas totalement dissocié ; en effet, la pente de la courbe expérimentale (S = 39,0) est supérieure à la pente théorique déduite de l'équation de ONSAGER (S = 30,9 pour Λ_o = 23,9). Les valeurs de la conductivité équivalente limite et de la constante de dissociation ont été obtenues par la méthode de C.A. KRAUS et W.C. BRAY ; les variations de $\frac{1}{\Lambda}$ sont représentées sur la figure 24.

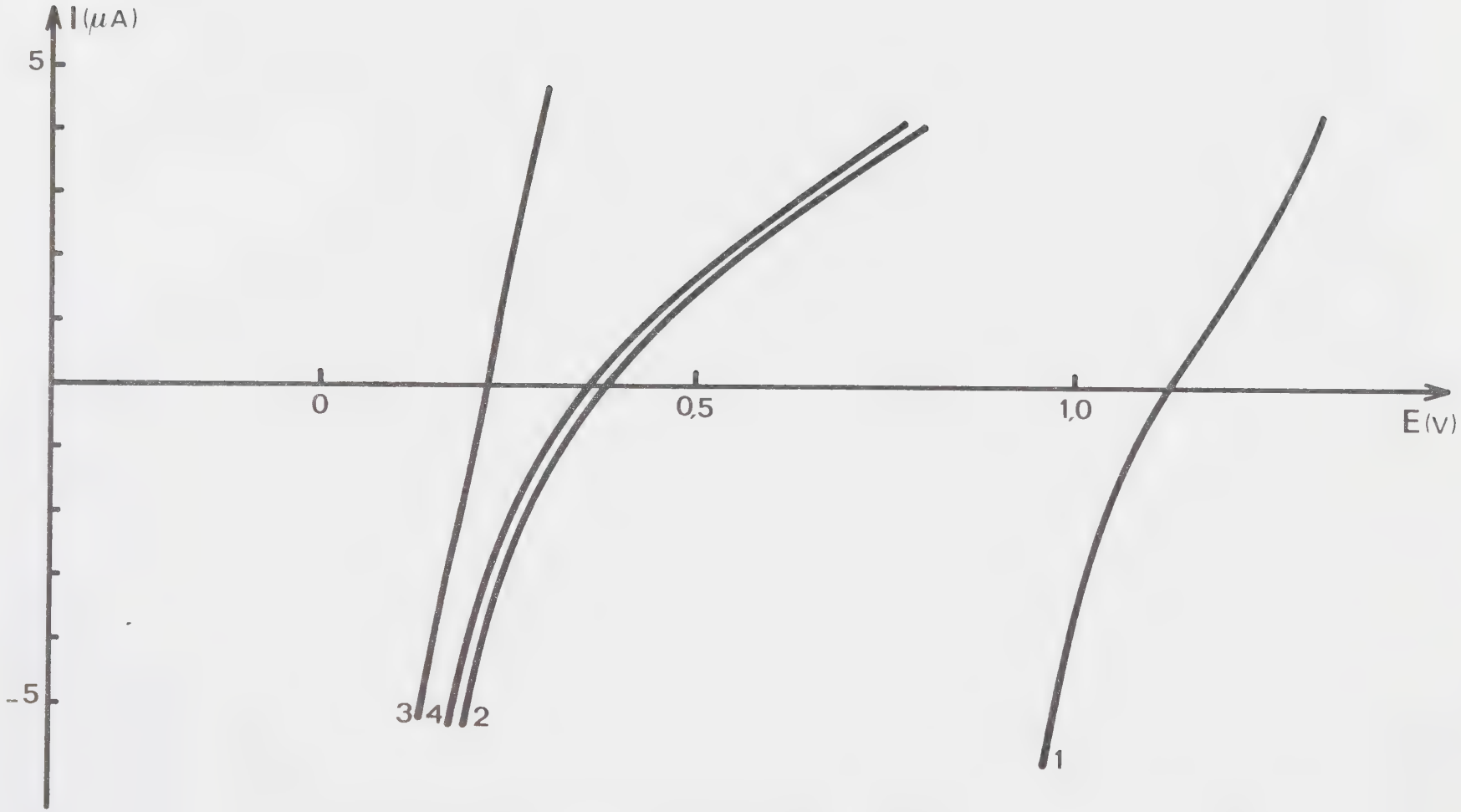


Figure 26 - Etude voltampérométrique de $SbCl_5$ à l'électrode de platine platiné.

Courbe 1 : $SbCl_5$ Courbe 3 : $SbCl_5$ + HCl - solution saturée en hydrogène

Courbe 2 : $SbCl_5$ + HCl Courbe 4 : $SbCl_5$ + NaCl.

$\Lambda_o(HSbCl_6) = 23,9\ ohm^{-1}.cm^2.mole^{-1}$ $\quad K(HSbCl_6) = 10^{-1,1}$

La réaction de l'acide fluorhydrique sur le pentafluorure de phosphore est quantitative comme le montre la courbe de titrage conductimétrique (figure 27). Pour l'acide HPF_6 la courbe $\Lambda = f(\sqrt{C})$ est une droite ($1,17\ 10^{-3}M < C < 2,18.10^{-2}M$) (figure 23), l'extrapolation à concentration nulle conduit à :

$\Lambda_o(HPF_6) = 26,8\ ohm^{-1}.cm^2.mole^{-1}$

Contrairement à ce que nous avons rencontré avec les autres acides, la pente expérimentale est plus faible que la pente théorique de l'équation de ONSAGER. Ce résultat indique qu'il n'y a pas d'association entre les ions de l'électrolyte (155). L'acide HPF_6 est totalement dissocié dans le carbonate de propylène.

La conductimétrie dans le solvant anhydre a donc permis de déterminer les constantes de dissociation de quelques acides qui se classent par ordre de force croissante selon :

$HFSO_3 < H_2S_2O_7 < HSbCl_6 < HPF_6$

L'acide HPF_6 est totalement dissocié. Cette classification est identique à celle rencontrée dans l'acide sulfurique pur, solvant protonique fortement associé (87,88). Dans le sulfolanne, HPF_6 est un acide plus fort que $HClO_4$ et $HFSO_3$ (3), l'acide $HSbCl_6$ y est totalement dissocié (16).

5.2.2. *Fonctionnement de l'électrode à hydrogène*

En milieu anhydre et acide ($H_2S_2O_7$, $HFSO_3$ ou HPF_6) l'électrode à hydrogène ne peut être utilisée comme électrode indicatrice de l'activité du proton dans le carbonate de propylène.

La position de la vague d'oxydation de l'hydrogène sur platine platiné dépend de nombreux facteurs comme l'état de l'électrode et le sens de la variation des potentiels. A courant nul, le potentiel de l'électrode à hydrogène n'est pas reproductible ; il varie linéairement en fonction du logarithme de la concentration en acide, mais avec une pente de 0,30 V au lieu de 0,06 V (valeur théorique). Un test de micropolarisation de l'électrode au voisinage de son potentiel d'équilibre à courant nul, montre que l'électrode à hydrogène est polarisable en milieu très acide et anhydre.

Figure 27 - Titrage conductimétrique de PF_5 (0,22 M) par HF (2,5 M).

Dans le solvant acide trifluoroacétique, en présence d'acides relativement forts comme $HFSO_3$ ou $HClO_4$, l'électrode à hydrogène n'est également pas utilisable (172,173); le système fixant le potentiel de l'électrode serait un système mixte de l'hydrogène et du soufre (VI) de $HFSO_3$ ou du chlorure (VII) de $HClO_4$. Nous avons vu précédemment que dans le cas de l'acide $HSbCl_6$ dans le carbonate de propylène, c'est le système mixte H_2/Sb (V) qui impose le potentiel de l'électrode à hydrogène.

5.2.3. *Détermination des pK(HB^+) de quelques couples HB^+/B de la série des indicateurs de HAMMETT*

Les résultats expérimentaux consignés dans le tableau XII (cf.ce chapitre,§5-1) permettent de calculer les constantes d'acidité des acides HB^+, formes protonées des trois nitroanilines considérées. Ces anilines substituées sont des bases faibles dont la protonation n'est possible qu'en milieu très acide.

Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau suivant.

TABLEAU XIV

Constantes de dissociation d'acides HB^+ dans l'eau et le carbonate de propylène

Indicateur	E (169)	CP
méthyl-4-dinitro-2,6-aniline	- 4,4	2,5 ± 0,1
dinitro-2,4-aniline	- 4,5	3,1 ± 0,2
N,N-diméthyl-trinitro-2,4,6-aniline	- 4,8	1,7 ± 0,1

Selon l'hypothèse de L.P. HAMMETT, les forces relatives de ces couples HB^+/B devraient être les mêmes dans les deux solvants. Il semble que ce ne soit pas le cas, il y a inversion dans l'ordre des pK(HB^+) pour la méthyl-4-dinitro-2,6-aniline et la dinitro-2,4-aniline lorsque l'on passe de l'eau au carbonate de propylène.

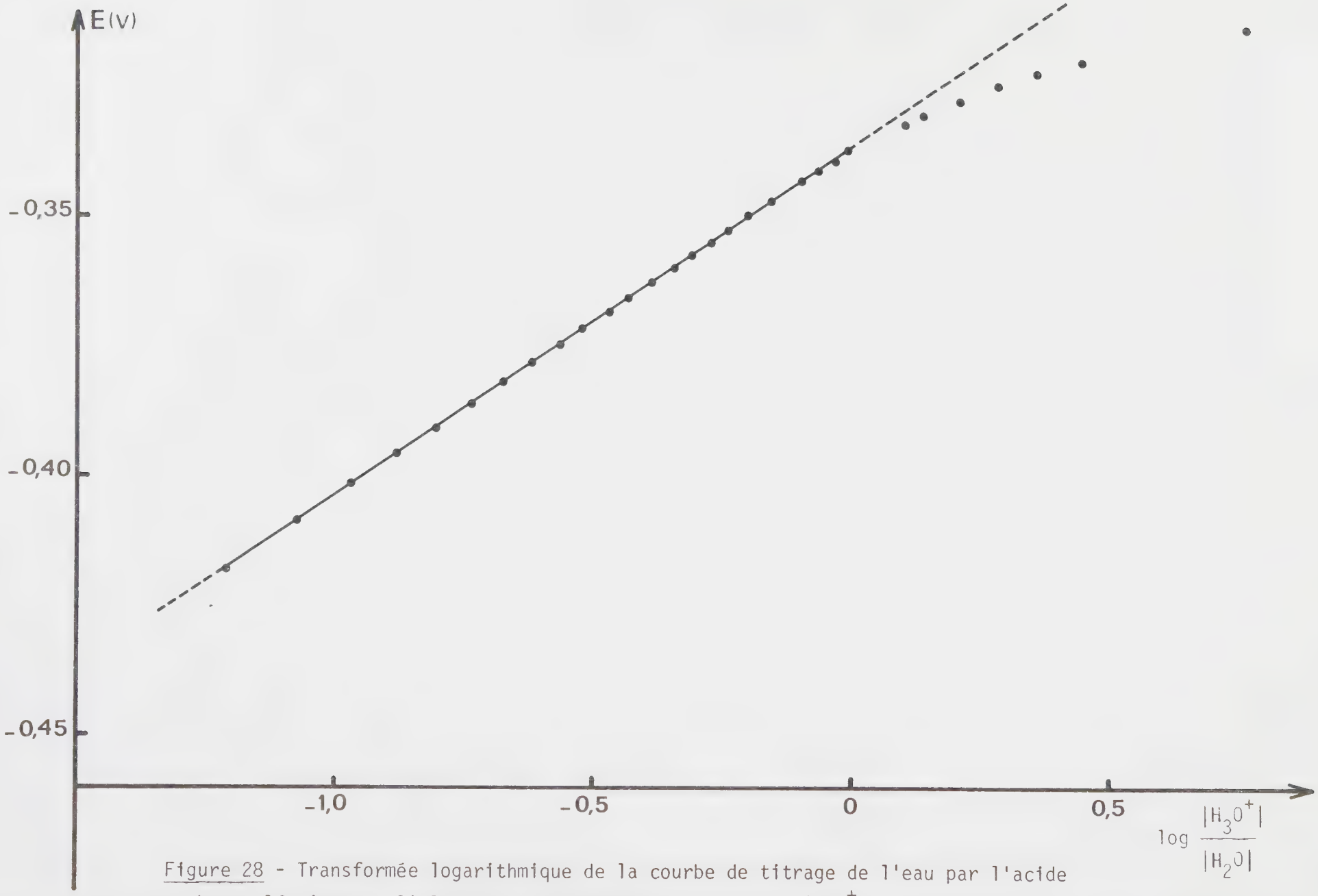


Figure 28 - Transformée logarithmique de la courbe de titrage de l'eau par l'acide méthanesulfonique, à l'électrode à hydrogène $E = f\{\log \frac{|H_3O^+|}{|H_2O|}\}$

5.3. Milieux de moyenne acidité

5.3.1. *Fonctionnement de l'électrode à hydrogène*

Les potentiels pris par une électrode à hydrogène plongeant dans des solutions de divers tampons sont stables et reproductibles ; ils ne sont pas modifiés par des variations du mouvement de l'électrode ou de l'agitation de la solution. Par ailleurs, les tests de micropolarisation montrent que l'électrode n'est pas polarisable dans ces milieux de moyenne acidité. Le système de H(O)/H(I) semble donc être réversible sur platine platiné.

Afin de le vérifier nous avons étudié l'évolution du potentiel d'une électrode à hydrogène plongeant dans une solution dans laquelle le rapport $|H_3O^+|/|H_2O|$ varie; l'ion hydronium est produit par action sur l'eau de l'acide méthanesulfonique. Cet acide a été choisi parce qu'il est relativement fort dans de nombreux milieux ; vis-à-vis d'acides tels que $HFSO_3$ et $H_2S_2O_7$, il présente l'avantage d'être plus facile à manipuler et de ne pas être hydrolysable. Dans ces conditions, le potentiel de l'électrode est donné par une relation de la forme :

$$E = Cte + 0{,}059 \log \frac{|H_3O^+|}{|H_2O|}$$

Lorsque $\log(|H_3O^+|/|H_2O|)$ est négatif, l'expérience montre que les variations de E sont linéaires, avec une pente très voisine de 0,06 V/log. (figure 28). Dès que l'acide est en excès $\log(|H_3O^+|/|H_2O| > 0)$, les points s'écartent de la droite théorique ; les potentiels varient peu. Cependant l'indication de l'électrode reste stable et reproductible. L'acide ne réagit plus sur l'eau selon le mécanisme :

$$H_2O + HA \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

Ce comportement se rencontre également dans le cas d'autres bases que l'eau, le diméthylsulfoxyde et l'hexaméthylphosphorotriamide par exemple ; lorsque la base est en excès par rapport à l'acide, le potentiel E varie linéairement en fonction de $\log \frac{|acide|}{|base|}$ avec une pente voisine de 0,06 V/log.

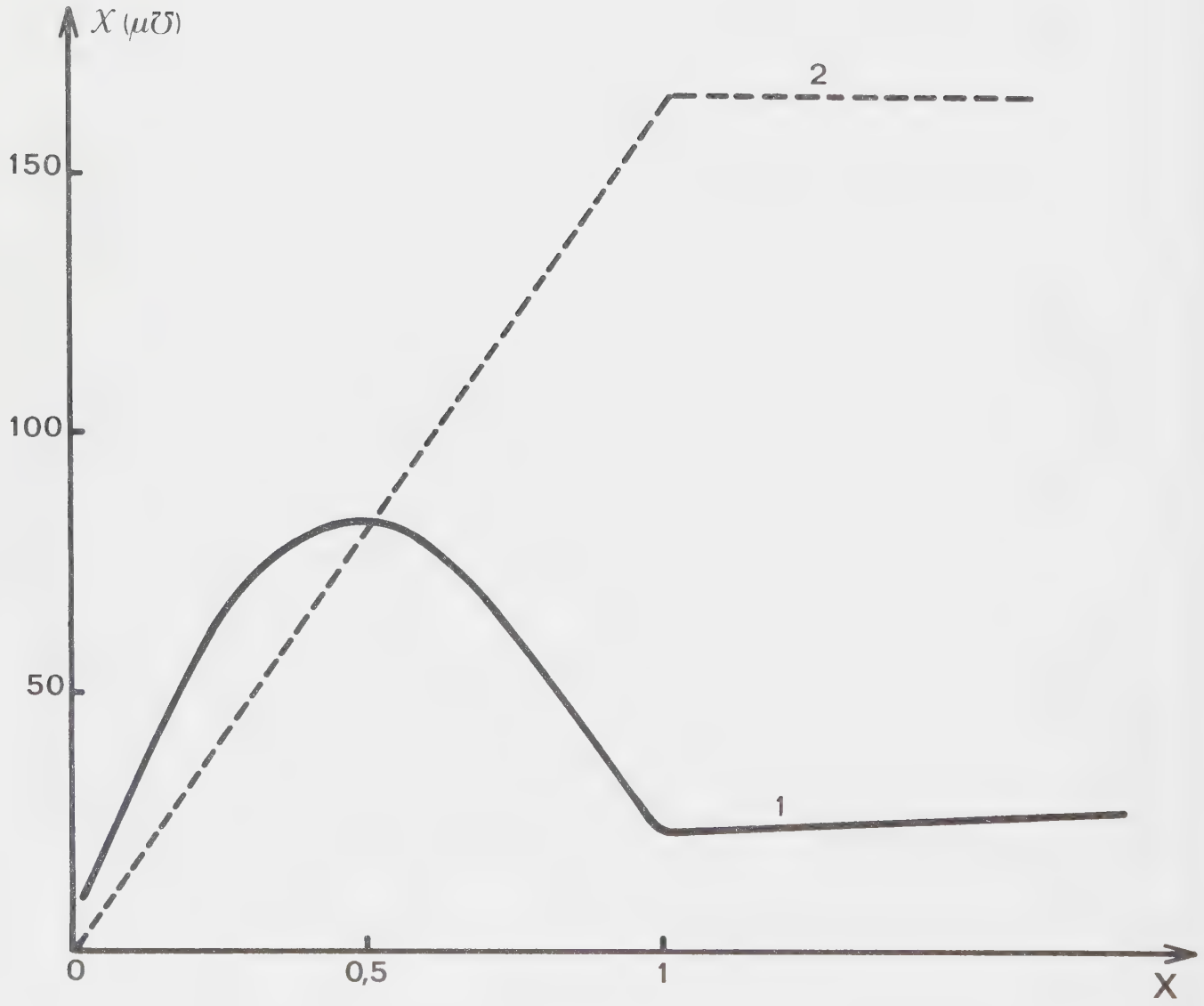


Figure 29 - Titrage conductimétrique d'une solution d'acide chlorhydrique (0,01M) par la diphénylguanidine (0,1M)

Courbe 1 : courbe expérimentale

Courbe 2 : courbe théorique correspondant à la réaction de titrage :

$$HCl + B \rightleftharpoons HB^{+} + Cl^{-}$$

Il est vraisemblable que dans le carbonate de propylène, aux réactions acide-base

$$B + HA \rightleftharpoons HB^+ + A^-$$

et

$$A^- + HA^+ \rightleftharpoons HA + A'^-$$

se superposent des équilibres d'homoconjugaison tels que :

$$B + HB^+ \rightleftharpoons HB_2^+$$

$$A^- + HA \rightleftharpoons HA_2^-$$

Les interactions par formation de ponts d'hydrogène sont plus fortes entre les solutés B et HB^+ qu'entre cette dernière espèce et le solvant qui est un faible accepteur de liaison hydrogène.

La courbe de titrage conductimétrique d'une solution d'acide chlorhydrique par la diphénylguanidine (courbe 1, figure 29) met bien en évidence l'existence de ce phénomène d'homoconjugaison. La réaction de titrage n'est pas

$$HCl + B \rightleftharpoons Cl^- + HB^+$$

A un tel équilibre correspondrait en effet une variation de la conductivité représentée par la courbe 2 de la figure 29. La présence du maximum de conductivité exactement à la demi-équivalence montre que la réaction au début du titrage est :

$$2\ HCl + B \rightleftharpoons HCl_2^- + HB^+$$

Nous pensons que dans ces milieux tamponnés, l'électrode à hydrogène est bien indicatrice de l'activité du proton mais que les réactions acide-base sont perturbées par des phénomènes tels que l'homoconjugaison, dus au peu d'affinité du proton pour le carbonate de propylène ainsi qu'au faible pouvoir solvatant de ce dernier à l'égard des anions.

5.3.2. *Titrage de bases à l'électrode à hydrogène*

Cette électrode que nous n'avons pas pu étalonner avec un acide fort ou avec un mélange tampon permet cependant de suivre des titrages de bases B ou A^- par l'acide méthanesulfonique. Quelques courbes de titrage sont représentées sur la figure 30.

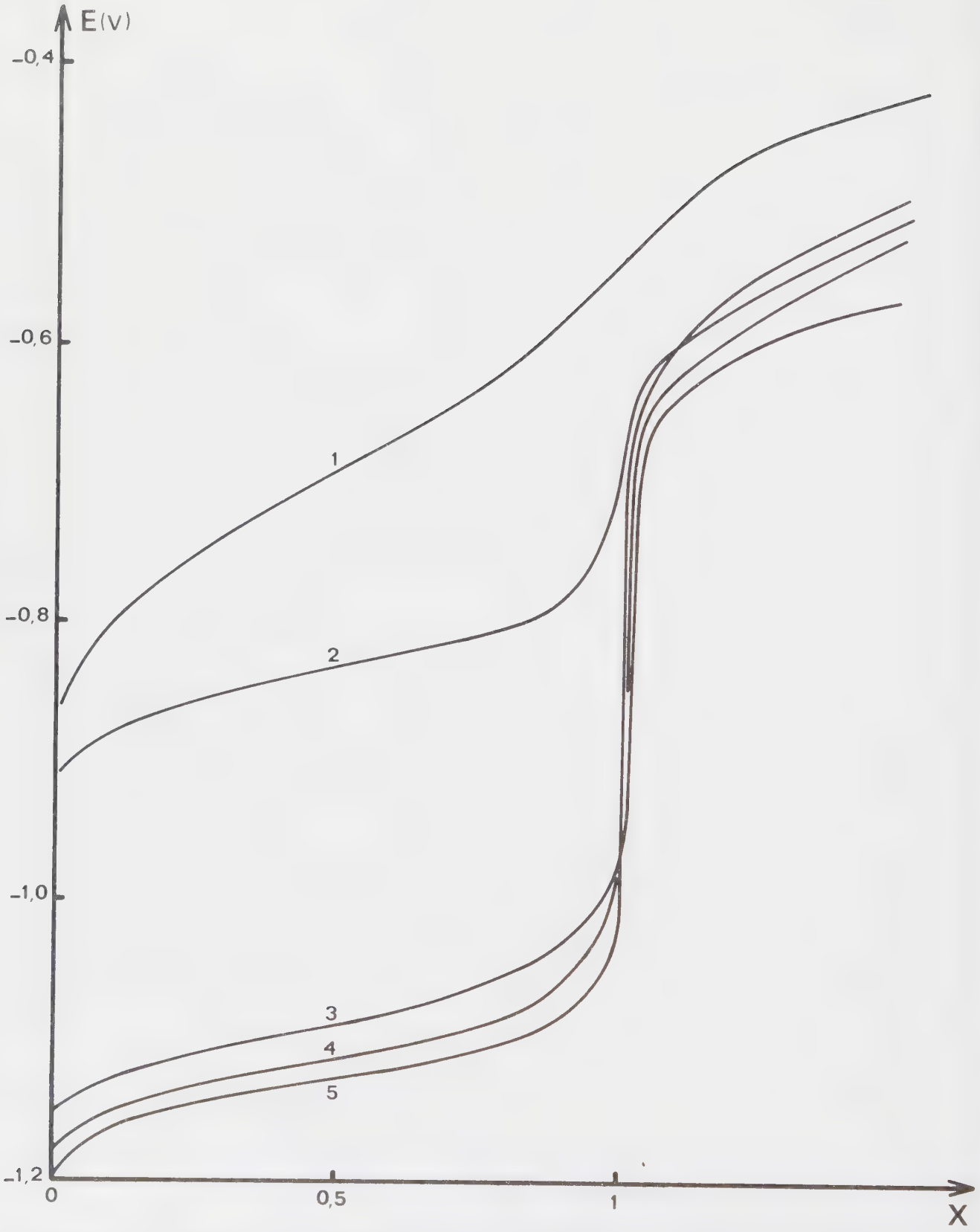


Figure 30 - Titrages potentiométriques de bases par l'acide méthanesulfonique 0,5 M à l'électrode à hydrogène.

Courbe 1 : chlorure de tétraéthylammonium 0,2 M; Courbe 3 : diphénylguanidine 0,005 M

Courbe 2 : pyridine 0,2 M

Courbe 4 : diphénylguanidine 0,08 M

Courbe 5 : diphénylguanidine 0,5 M

TABLEAU XV

Potentiels de demi-neutralisation de bases de types B et A^- par l'acide méthanesulfonique, à l'électrode à hydrogène.

Base	Concentration initiale de la base (molarité)	Potentiel de demi-neutralisation (V)	Constante d'acidité en milieu aqueux (38)
Eau	$1,4\ 10^{-1}$	- 0,337	
Diméthylsulfoxyde	$1,4\ 10^{-1}$	- 0,527	
Hexaméthylphosphorotriamide	$1,4\ 10^{-1}$	- 0,715	
Pyridine	$1,8\ 10^{-1}$	- 0,840	5,2
Diphénylguanidine	$1,6\ 10^{-1}$	- 1,128	10,0
———	$1,8\ 10^{-2}$	- 1,116	
———	$1,6\ 10^{-3}$	- 1,087	
Pipéridine	$1,4\ 10^{-2}$	- 1,224	11,1
Bromure	$1,4\ 10^{-2}$	- 0,457	- 4,2
Picrate	$1\ 10^{-2}$	- 0,551	0,3
Nitrate	$1,4\ 10^{-2}$	- 0,630	- 1,6
Chlorure	$2\ 10^{-1}$	- 0,690	- 3,7
Acétate	$2\ 10^{-2}$	- 1,478	4,7

Lorsqu'aucun équilibre ne vient se superposer à la réaction de titrage, les écarts entre les potentiels de demi-neutralisation sont proportionnels aux différences des pK des couples acide-base considérés. Dans le cas où les réactions de conjugaison sont importantes, le potentiel de demi-neutralisation d'une base varie avec l'acide titrant et la concentration initiale de la base. Nous pensons qu'il fournit néanmoins une indication de la force du couple acide-base considéré, les conditions expérimentales étant précisées. Les potentiels de demi-neutralisation de quelques bases de types B et A^- sont réunis dans le tableau XV. La concentration initiale de la base titrée étant indiquée dans chaque cas.

Dans le cas de la diphénylguanidine, la variation du potentiel de demi-neutralisation avec la concentration montre l'influence importante des phénomènes d'association entre ions et molécules.

Les bases de type B pour lesquelles nous disposons d'une valeur de $pK(HB^+)$ se classent selon le même ordre en milieux aqueux et organique. Par contre dans le cas des bases A^- il y a inversion des basicités de certains anions : dans le carbonate de propylène, l'ion chlorure est une base plus forte que l'ion picrate à l'inverse de ce que l'on rencontre dans l'eau.

5.4. Conclusion

L'électrode à hydrogène ne fonctionnant pas de façon réversible, les niveaux d'acidité ne sont pas mesurables par potentiométrie en milieu très acide. A partir de mesures conductimétriques, nous avons pu calculer les constantes de dissociation de quelques acides $HSbCl_6$, $H_2S_2O_7$ et $HFSO_3$; HPF_6 est un acide fort dans le carbonate de propylène.

Les basicités de trois nitroanilines ont été étudiées par spectrophotométrie dans des solutions d'acide disulfurique. On peut atteindre dans le solvant des niveaux d'acidité élevés puisque la valeur de H_o, fonction de HAMMETT, est de l'ordre de - 5 pour des solutions environ 10^{-3}M en acide disulfurique. Les résultats obtenus établissent la caractère non nivelant du carbonate de propylène qui se révèle être un milieu intéressant pour protoner certaines molécules peu basiques.

En milieu moins acide, l'électrode à hydrogène semble être indicatrice de l'activité du proton. Mais le carbonate de propylène solvatant faiblement les anions ainsi que le proton, aux réactions acide-base simples viennent se superposer des phénomènes d'association entre les ions et les molécules participant aux équilibres. La mesure de leurs potentiels de demi-neutralisation par l'acide méthanesulfonique permet d'établir un classement de diverses bases de types B et A^-. Néanmoins aucune étude précise de l'acidité dans le carbonate de propylène ne pourra être menée à bien sans tenir compte des équilibres d'homo- et d'hétéro-conjugaison.

CHAPITRE 6

LA SOLVATATION DANS LE CARBONATE DE PROPYLENE

Au cours des chapitres précédents nous avons constaté que la nature du solvant influe sur divers types de réactions. C'est ainsi que les complexes sont plus stables dans le carbonate de propylène que dans l'eau et que dans certains solvants aprotoniques ; les acides sulfurique et chlorhydrique, forts en milieu aqueux, ne sont pas dissociés dans le solvant organique. Ces modifications des équilibres chimiques sont dues aux différences qui existent entre les interactions soluté-solvant dans les divers milieux réactionnels. Il est donc important de déterminer les enthalpies libres de transfert des solutés, d'un solvant de référence, l'eau par exemple, aux autres milieux ; ces grandeurs thermodynamiques permettent en effet de prévoir l'évolution des réactions dans les solvants à partir de la connaissance que nous avons des phénomènes en milieu aqueux.

Dans la suite de ce travail nous exposerons les résultats que nous avons obtenus lors des mesures des coefficients d'activité de transfert de solutés moléculaires et ioniques, de l'eau au carbonate de propylène.

Considérons la dissolution d'un électrolyte MX ; elle peut être schématiquement représentée par les équilibres :

(1) $MX \rightleftharpoons M^+X^-$ formation d'une paire d'ions

(2) $M^+X^- \rightleftharpoons M^+ + X^-$ dissociation de la paire d'ions

A ces équilibres correspondent les constantes

$$K_1 = \frac{|M^+X^-|}{|MX|} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{|M^+| . |X^-|}{|M^+X^-|}$$

La constante de dissociation globale du sel est

$$K_D = \frac{|M^+| . |X^-|}{|MX + M^+X^-|} = \frac{K_2}{1 + K_1}$$

Le premier équilibre représente l'action du solvant sur le sel, la solvolyse (38), qui aboutit à la formation d'une paire d'ions M^+X^- ; M^+ et X^- représentent les ions solvatés. Même dans le cas d'un composé MX purement ionique l'équilibre (1) a une réalité, il représente la solvatation de l'anion et du cation du sel MX par le solvant. Le deuxième équilibre correspond à l'action du solvant, en tant que diélectrique, sur la paire d'ions M^+X^-. Le carbonate de propylène (ε = 64,7) est un milieu plus favorable que le diméthylsulfoxyde (ε = 46,6) à la séparation des deux particules de la paire d'ions ; cependant, de très nombreux électrolytes sont plus solubles dans le second de ces solvants. La différence de solubilité des sels dans ces deux milieux provient du grand pouvoir accepteur du diméthylsulfoxyde à l'égard des cations ; l'équilibre (1) est plus déplacé vers la formation de M^+X^- que dans le cas du carbonate de propylène.

La solvatation modifie également les équilibres réactionnels. Soit dans un solvant S, un équilibre du type

$$A + B \rightleftharpoons AB$$

dont la constante est

$$K = \frac{a(A) . a(B)}{a(AB)}$$

La valeur numérique de la constante K dépend des affinités relatives du solvant S pour les espèces A,B et AB. Si le composé AB est fortement solvaté par S, l'équilibre sera déplacé vers la droite.

Il est possible de prévoir la valeur de la constante d'un équilibre dans un solvant S, connaissant la constante de cet équilibre dans un milieu de référence (l'eau par exemple) et les enthalpies libres de solvatation des espèces concernées dans les deux solvants considérés. Expérimentalement, on mesure le coefficient d'activité de transfert d'une espèce, d'un solvant E à un solvant S ; ce paramètre est lié à la différence des enthalpies libres de solvatation dans E et S.

6.1. Rappels thermodynamiques

6.1.1. *Solvatation d'un soluté électriquement neutre*

Considérons un soluté s dissous dans deux phases E et S en équilibre :

S	E
$^{S}C(s)$	$^{E}C(s)$

$^{E}C(s)$ et $^{S}C(s)$ sont les molarités de s dans chacun des solvants, à l'équilibre. Le potentiel chimique de s est identique dans les deux phases.

Dans le solvant S, le potentiel chimique est donné par la relation :

$$(1) \quad \mu(s) = {}^{S}\mu^{o}(s) + RT \text{ Ln } {}^{S}C(s).{}^{S}y(s)$$

$^{S}\mu^{o}(s)$ est le potentiel chimique standard de s dans le solvant S, c'est-à-dire le potentiel chimique d'une solution idéale de s, molaire (185). $^{S}y(s)$ est le coefficient d'activité de s, qui représente les écarts de la solution réelle par rapport à l'idéalité ; ces écarts sont dus aux interactions s'exerçant entre les molécules du soluté s au sein du solvant S.

Pour l'espèce s dissoute dans le solvant S il est possible de choisir un autre état standard, par exemple $^{E}\mu^{o}(s)$, le potentiel chimique d'une solution idéale, molaire, de s dans le solvant E. La relation (1) devient alors :

$$(2) \quad \mu(s) = {}^{E}\mu^{o}(s) + RT \text{ Ln } {}^{S}C(s).{}^{S}y(s).{}^{E}\Gamma^{S}(s)$$

L'état standard ayant été modifié, le paramètre $^{E}\Gamma^{S}(s)$ introduit rend compte de l'effet de changement de milieu sur l'activité de l'espèce s.

La différence entre les potentiels chimiques standard dans les deux phases est appelée enthalpie libre standard de transfert de l'espèce s, du solvant E au solvant S :

$$(3) \quad \Delta G_{t}^{o}(s) = {}^{S}\mu^{o}(s) - {}^{E}\mu^{o}(s) = RT \text{ Ln } {}^{E}\Gamma^{S}(s)$$

Dans le solvant E le potentiel chimique est :

$$(4) \quad \mu(s) = {}^{E}\mu^{o}(s) + RT \text{ Ln } {}^{E}C(s).{}^{E}y(s)$$

$^{E}C(s).{}^{E}y(s)$ et $^{S}C(s).{}^{S}y(s)$ sont les activités de s à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque le potentiel chimique de s est le même dans les deux phases. Les équations (2) et (4) conduisent à

$$(5) \qquad {}^{E}\Gamma^{S}(s) = \frac{{}^{E}a(s)}{{}^{S}a(s)}$$

Le coefficient ${}^{E}\Gamma^{S}(s)$ porte des noms divers : coefficient de distribution (125) d'activité dégénéré (92), effet de milieu (13), effet primaire de milieu (4). Nous avons adopté la dénomination "coefficient d'activité de transfert de l'espèce s, du solvant E au solvant S". Il représente l'effet de milieu des molécules du solvant sur les molécules du soluté.

Dans la suite de ce travail nous utiliserons le coefficient d'activité de transfert par l'intermédiaire de son cologarithme :

$$p^{E}\Gamma^{S}(s) = - \log {}^{E}\Gamma^{S}(s)$$

A 25°C, entre la valeur de $p^{E}\Gamma^{S}(s)$ et l'enthalpie libre de transfert de s (exprimée en $kcal.mole^{-1}$) existe la relation

$$\Delta G_{t}(s) = - 1,36\ p^{E}\Gamma^{S}(s)$$

$p^{E}\Gamma^{S}(s)$ est positif lorsque le soluté s est plus fortement solvaté dans le solvant S.

L'évaluation des coefficients d'activité de transfert d'un soluté s électriquement neutre peut être faite soit par la détermination de la différence des états standards de s dans les solvants E et S, soit par la mesure des activités de s dans chacun des solvants lorsque le potentiel chimique de cette espèce est identique dans les deux phases.

Considérons un solide s en équilibre avec sa solution saturée, dans E d'une part et dans S d'autre part ; le potentiel chimique est le même dans chacune des phases liquides car celles-ci sont en équilibre avec le solide. Il est nécessaire qu'aucun des deux composés E et S ne donne de complexe avec s car le solide ne serait alors pas identique dans chaque cas. Pour obtenir la valeur du coefficient d'activité de transfert de s il suffit de déterminer les activités de s dans les deux phases ; celles-ci peuvent être assimilées aux concentrations, en première approximation, si les solutions sont diluées.

Lorsque les solvants E et S ne sont pas miscibles, les mesures de ${}^{E}a(s)$ et ${}^{S}a(s)$ (ou ${}^{E}C(s)$ et ${}^{S}C(s)$) dans les deux phases en équilibre conduisent à $p^{E}\Gamma^{S}(s)$; dans le cas d'une miscibilité totale ou partielle on a recours à un tiers solvant ne se mélangeant ni à E ni à S.

6.1.2. *Solvatation des ions*

L'enthalpie libre de transfert d'un composé électriquement neutre, un électrolyte par exemple, est une quantité que l'on peut déterminer par l'expérience. Par contre l'enthalpie libre de transfert d'un ion n'est pas directement mesurable car il est impossible d'introduire un ion seul en solution ; le potentiel chimique d'un ion n'a pas de signification physique réelle (93). Il est cependant admis que le potentiel chimique d'un électrolyte est la somme des potentiels chimiques des ions (185). Comme pour un soluté s, le potentiel chimique d'un ion i s'écrit :

$$\mu(i) = \mu^{o}(i) + RT \text{ Ln } a(i)$$

Ayant mesuré les paramètres de transfert du soluté s, pour évaluer les contributions respectives des ions, il est nécessaire de formuler une hypothèse relative à l'enthalpie libre de transfert de certains ions (4,86,167,168,207). La multiplicité des hypothèses employées rend parfois difficile la comparaison des divers résultats ; c'est pourquoi certains auteurs ont récemment préconisé l'emploi généralisé de l'une ou l'autre d'entre elles (2,126).

Nous n'exposerons ici que les hypothèses utilisées au cours de ce travail.

a) hypothèse de BORN

Dans la théorie de M. BORN (23), l'ion est considéré comme une particule sphérique au sein d'un diélectrique. L'enthalpie libre de solvatation d'un ion-gramme est :

$$\Delta G^{o}_{solv}(i) = - \frac{Ne^2 Z^2}{2} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \left(\frac{1}{r}\right)$$

N étant le nombre d'AVOGADRO, e la charge élémentaire, Z la valence de l'ion, r son rayon cristallographique et ε la constante diélectrique du milieu. Ce modèle élémentaire ne tient pas compte des interactions entre l'ion et les molécules du solvant, aussi W.M. LATIMER, K.S. PITZER et C.M. SLANSKI (133) ont-ils modifié l'équation de BORN en ajoutant au rayon cristallographique un incrément ajustable δ. Pour un cation monovalent, l'expression de l'enthalpie libre de solvatation devient :

$$\Delta G^{o}_{solv}(+) = - \frac{Ne^2}{2} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \left(\frac{1}{r^{+} + \delta^{+}}\right)$$

Connaissant la différence des enthalpies libres de solvatation pour deux cations dans un solvant, il est possible de calculer δ^+.

En limitant l'application de la théorie de BORN à une série de cations aux propriétés voisines (les alcalins par exemple) et en comparant ces cations à l'un d'entre eux choisi comme référence, on diminue les risques d'erreurs dus à l'imperfection du modèle électrostatique. Dans la suite de ce travail nous avons comparé les enthalpies libres de transfert des cations alcalins, de l'eau au carbonate de propylène, en prenant l'ion césium comme référence.

b) hypothèse de PLESKOV

V.A. PLESKOV (175) propose de prendre comme référence un ion dont l'enthalpie libre de solvatation est la même dans tous les solvants ; un tel ion n'existe évidemment pas. Les cations rubidium et césium sont cependant proches du modèle défini par PLESKOV. Ces ions, de charge unité, sont volumineux ; ils ne donnent pas d'interactions spécifiques avec les solvants et sont peu polarisables.

c) hypothèse de STREHLOW

D'après cet auteur (124,207) le potentiel normal d'un couple oxydo-réducteur est le même dans tous les solvants si le système redox satisfait à certaines conditions :

. La réaction d'oxydo-réduction est du type :

$$Red \rightleftharpoons Ox^+ + e^-$$

. Le réducteur et l'oxydant sont de structure identique, quasi sphérique, leur rayon étant très grand.

Pour que le potentiel d'un tel système soit mesurable dans divers milieux, il faut que l'échange électronique soit réversible en présence d'une électrode particulière et que les deux espèces soient suffisamment solubles dans les solvants. Le couple le plus utilisé est le système ferrocène-ferricinium. L'enthalpie libre standard de transfert de l'ion M^{n+}, de l'eau au carbonate de propylène est alors donnée par l'expression :

$$\Delta G_t^o(M^{n+}) = - nF\{{}^{E}E^o(M^{n+}) - {}^{S}E^o(M^{n+})\}$$

$$p^{E}\Gamma^{S}(M^{n+}) = \frac{nF}{2{,}303\ RT}\{{}^{E}E^o(M^{n+}) - {}^{S}E^o(M^{n+})\}$$

${}^{E}E^{o}(M^{n+})$ et ${}^{S}E^{o}(M^{n+})$ sont les potentiels normaux du système oxydo-réducteur $M_{\downarrow}/M^{n+}$ dans l'eau et le solvant S, le couple ferrocène/ferricinium étant pris comme référence dans les deux milieux.

d) hypothèse de HAMMETT

Soit une base B protonée dans un solvant selon :

$$B + H^{+} \rightleftharpoons HB^{+}$$

Les constantes de dissociation de l'acide HB^{+} dans les solvants E et S sont liées par la relation :

$$\frac{{}^{E}K(HB^{+})}{{}^{S}K(HB^{+})} = \frac{{}^{E}\Gamma^{S}(H^{+}).{}^{E}\Gamma^{S}(B)}{{}^{E}\Gamma^{S}(HB^{+})}$$

soit

$$p^{E}\Gamma^{S}(H^{+}) = \{{}^{E}pK(HB^{+}) - {}^{S}pK(HB^{+})\} - \{p^{E}\Gamma^{S}(B) - p^{E}\Gamma^{S}(HB^{+})\}$$

Si les coefficients d'activité de transfert de la base et de sa forme protonée sont connus, la mesure de la constante de l'équilibre de protonation dans les deux solvants conduit à la valeur du coefficient d'activité de transfert du proton. L.P. HAMMETT (105,106) a postulé que dans le cas de grosses molécules non chargées, faiblement basiques, et de structure voisine, la quantité $\{p^{E}\Gamma^{S}(B) - p^{E}\Gamma^{S}(HB^{+})\}$ est constante, quel que soit le couple HB^{+}/B. Par la suite certains auteurs (267) ont admis que :

$$p^{E}\Gamma^{S}(B) = p^{E}\Gamma^{S}(HB^{+})$$

La relation précédente devient alors

$$p^{E}\Gamma^{S}(HB^{+}) = {}^{E}pK(HB^{+}) - {}^{S}pK(HB^{+})$$

Compte tenu de la définition de la fonction H_o

$$H_o = {}^{E}pK(HB^{+}) - \log \frac{C(HB^{+})}{C(B)}$$

ceci est équivalent à

$$p^{E}\Gamma^{S}(H^{+}) = H_o + \log a(H^{+})$$

$C(HB^{+})$ et C(B) sont les concentrations de HB^{+} et B dans le solvant S où l'activité du proton est $a(H^{+})$.

La mesure des constantes de dissociation de l'acide HB^+ dans les deux solvants conduit donc à la valeur du coefficient d'activité de transfert du proton.

6.2. Détermination des coefficients d'activité de transfert d'espèces ioniques et moléculaires, de l'eau au carbonate de propylène

6.2.1. *Solvatation des molécules d'iode et de ferrocène*

Les concentrations (molarités) des solutions saturées d'iode et de ferrocène, dans l'eau (E) et le carbonate de propylène (CP) sont réunies dans le tableau XVI. Les mesures ont été effectuées à 25°C.

TABLEAU XVI

Solubilité de l'iode et du ferrocène dans l'eau et le carbonate de propylène, à 25°C (molarités)

		Présent travail	Autres déterminations
E	I_2	$1{,}3\ 10^{-3}$	$1{,}3\ 10^{-3}$ (12)
	Fc	$3{,}4\ 10^{-5}$	$3{,}1\ 10^{-5}$ (11)
CP	I_2	$1{,}92\ 10^{-1}$	
	Fc	$1{,}49\ 10^{-1}$	

Les coefficients d'activité de transfert des molécules d'iode et de ferrocène ont été calculés à partir de la formule

$$E_{\Gamma}{}^{CP}(s) = \frac{E_{a(s)}}{S_{a(s)}}$$

soit

$$p^{E}\Gamma^{CP}(Fc) = 3{,}6 \qquad \text{et} \qquad p^{E}\Gamma^{CP}(I_2) = 2{,}2$$

Ces molécules sont plus fortement solvatées par le solvant organique. Les valeurs des coefficients d'activité de transfert de ces molécules de l'eau à l'acétonitrile (AN) sont très proches (11,12) de celles que nous avons obtenues :

$$_{p}E_{\Gamma}^{AN}(Fc) = 3,6 \qquad _{p}E_{\Gamma}^{AN}(I_2) = 2,7$$

6.2.2. *Solvatation des cations*

L'évaluation des coefficients d'activité de transfert des ions nécessite, comme nous l'avons vu, l'adoption d'une hypothèse. Le plus souvent le choix de l'une d'entre elles est étroitement lié à la nature des résultats expérimentaux obtenus. Ainsi l'hypothèse de PLESKOV ne peut être appliquée que si le potentiel normal du couple $Cs_{\downarrow}/Cs^{+}$ (ou $Rb_{\downarrow}/Rb^{+}$) est connu dans les milieux étudiés ; dans le cas du transfert du proton le postulat de HAMMETT est bien souvent le seul utilisable.

Pour notre part, l'emploi de l'hypothèse de STREHLOW est facilité par le fait que le potentiel de référence choisi dans le carbonate de propylène est le potentiel normal du couple ferrocène-ferricinium. En outre, l'hypothèse de STREHLOW, exploitée dans des solvants très divers, permet de nombreuses comparaisons.

a) solvatation du proton

L'électrode à hydrogène ne fonctionnant pas de façon réversible en milieu acide dans le carbonate de propylène, nous n'avons pu déterminer la valeur exacte du potentiel normal du proton par rapport à celui du couple ferrocène-ferricinium. Cependant nous avons remarqué que le proton oxyde le ferrocène dans ces milieux ; le potentiel normal du système H(o)/H(I) est donc au moins égal à celui du ferrocène.

Dans l'eau le potentiel standard de la pile

$$Pt, H_2/H^{+},A^{-},Fc^{+},Fc/Pt$$

est

$$E = E^{o}(Fc) - E^{o}(H_2) = 0,392 \text{ V (62)}.$$

En admettant l'hypothèse de STREHLOW, nous pouvons conclure que :

$$_{p}E_{\Gamma}^{CP}(H^{+}) < -6,6$$

Au chapitre 5, nous avons calculé les $pK(HB^+)$ de trois indicateurs de HAMMETT ainsi que les valeurs de la fonction H_o pour des concentrations en acide disulfurique comprises entre 10^{-3} et 10^{-2} M (tableaux XIV et XII). Ces résultats nous permettent d'évaluer le coefficient d'activité de transfert du proton de l'eau au carbonate de propylène par l'intermédiaire de la formule

$$p^{E}\Gamma^{S}(H^+) = {}^{E}pK(HB^+) - {}^{CP}pK(HB^+)$$

Le postulat de HAMMETT ne semble pas être vérifié, en effet il y a modification des forces relatives des acides HB^+ lors du passage de l'eau au carbonate de propylène ; pour cette raison chaque indicateur conduit à une valeur différente du coefficient d'activité de transfert du proton. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant.

TABLEAU XVII

Coefficient d'activité de transfert du proton, de l'eau au carbonate de propylène (hypothèse de HAMMETT)

Indicateur utilisé	$p^{E}\Gamma^{CP}(H^+)$
dinitro-2,4 aniline	- 7,6
méthyl-4-dinitro-2,6-aniline	- 6,9
N,N-diméthyl-trinitro-2,4,6-aniline	- 6,5

Les valeurs approximatives du coefficient d'activité de transfert du proton obtenues dans le cadre des hypothèses de STREHLOW et de HAMMETT sont du même ordre de grandeur et voisines de

$$p^{E}\Gamma^{CP}(H^+) = - 7 \pm 1$$

Le proton est beaucoup plus fortement solvaté par l'eau que par le carbonate de propylène.

b) solvatation des ions argent(I), thallium(I) et mercure(I)

Les coefficients d'activité de transfert de ces ions, de l'eau au carbonate de propylène, ont été calculés à partir des résultats consignés dans le tableau VI (chapitre 3), en adoptant l'hypothèse de STREHLOW ; ces valeurs sont rassemblées dans le tableau XVIII.

TABLEAU XVIII

Coefficients d'activité de transfert des cations Ag^+, Tl^+ et Hg_2^{2+}, de l'eau au carbonate de propylène.

	Ag^+	Tl^+	Hg_2^{2+}
$p^{E}\Gamma^{CP}(M^{n+})$	- 1,6	0,7	- 3,4

Les ions argent(I) et mercure(I) sont plus fortement solvatés dans l'eau ; par contre, les interactions du cation thallium(I) sont plus importantes avec le carbonate de propylène qu'avec l'eau.

c) solvatation des cations alcalins et alcalino-terreux

En utilisant la théorie de BORN nous avons calculé les quantités $p^{E}\Gamma^{CP}(M^+) - p^{E}\Gamma^{CP}(Cs^+)$ pour le transfert des ions alcalins de l'eau au carbonate de propylène. Dans le tableau XIX les résultats ainsi obtenus peuvent être comparés à ceux provenant de nos mesures. Ces derniers sont indépendants de l'hypothèse adoptée pour le calcul des coefficients d'activité de transfert des ions. Il y a bon accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales.

TABLEAU XIX

Vérification de l'hypothèse de M. BORN dans le cas du transfert des ions alcalins de l'eau au carbonate de propylène.

$p\Gamma(M^+) - p\Gamma(Cs^+)$	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Valeurs expérimentales	- 4,1	- 2,3	- 0,8	- 0,35	0,0
Valeurs calculées	- 4,3	- 2,2	- 0,7	- 0,3	0,0

Lorsque l'on compare des ions de caractéristiques voisines, la théorie de M. BORN rend assez bien compte des variations des enthalpies libres de transfert. Elle peut donc se révéler intéressante pour estimer à l'intérieur d'une même série, certaines données thermodynamiques concernant un cation donné : potentiel normal ou potentiel de demi-vague par exemple.

A partir des résultats de nos mesures (tableau VI, chapitre 3), nous avons calculé les coefficients d'activité de transfert des ions alcalins, de l'eau au carbonate de propylène, à l'aide de la formule :

$$p^{E}\Gamma^{CP}(M^{n+}) = \frac{nF}{2{,}303\ RT}\ \{{}^{E}E^{o}(M^{n+}) - {}^{CP}E^{o}(M^{n+})\}$$

${}^{E}E^{o}(M^{n+})$ et ${}^{CP}E^{o}(M^{n+})$ sont les potentiels normaux des couples $M_{\downarrow}/M^{n+}$ dans l'eau et le carbonate de propylène, l'origine dans chaque solvant étant soit le potentiel normal du système ferrocène-ferricinium (hypothèse de STREHLOW) soit celui du couple $Cs_{\downarrow}/Cs^+$ (hypothèse de PLESKOV). Les coefficients d'activité de transfert ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau XX.

Ne disposant pas des valeurs des potentiels normaux des alcalino-terreux dans le carbonate de propylène, nous avons utilisé les potentiels de demi-vague pour le calcul des coefficients d'activité de transfert de ces ions. Ces résultats qui ont déjà été publiés (141) figurent dans le tableau XXI. La réduction polarographique de ces cations n'étant pas réversible, les valeurs de $p\Gamma$ ainsi calculées ne sont qu'indicatives. L'irréversibilité de la réduction polarographique de l'ion calcium dans l'eau et dans le carbonate de propylène est sans aucun doute responsable de l'écart très important des

TABLEAU XX

Transfert des ions alcalins de l'eau au carbonate de propylène.

Valeurs de $p^{E}\Gamma^{CP}(M^{+})$

Cation	STREHLOW	PLESKOV
Li^{+}	- 2,8	- 4,2
Na^{+}	- 0,9	- 2,3
K^{+}	0,6	- 0,8
Rb^{+}	1,1	$- 0,3_5$
Cs^{+}	1,4	0

TABLEAU XXI

Transfert des ions alcalino-terreux de l'eau au carbonate de propylène.

Valeurs de $p^{E}\Gamma^{CP}(M^{2+})$ calculées à partir des potentiels de demi-vague.

Cation	STREHLOW	PLESKOV
Mg^{2+}	- 8	- 10
Ca^{2+}	- 3	- 5
	(- 7) *	(- 10)*
Sr^{2+}	- 2	- 5
Ba^{2+}	- 1	- 4

* Valeurs calculées à partir des potentiels normaux du système $Ca(Hg)/Ca^{2+}$

coefficients d'activité de transfert du cation Ca^{2+} calculés à partir des potentiels normaux ou des potentiels de demi-vague. Il nous paraît cependant indiscutable que les cations calcium et magnésium sont plus fortement solvatés par l'eau que par le carbonate de propylène ; la très grande influence de la teneur en eau du solvant aprotonique sur la réduction polarographique de ces cations est due à leur solvatation préférentielle par l'eau.

Pour les cations alcalins, les coefficients d'activité de transfert diffèrent de 1,4 unité selon l'hypothèse extrathermodynamique considérée. Cette différence, mesurée par la valeur du coefficient d'activité de transfert du cation césium dans l'hypothèse de H. STREHLOW est faible si on la compare à celles obtenues dans le cas du transfert de l'eau à un solvant aprotonique dont le caractère basique est plus important que celui du carbonate de propylène (2,2 dans le diméthylformamide, 2,5 dans le diméthylsulfoxyde, 3,7 dans la N-méthylpyrrolidone) (208).

L'adoption de la convention de H. STREHLOW sépare les cations alcalins en deux groupes : Li^+ et Na^+ plus solvatés par l'eau, K^+, Rb^+ et Cs^+ plus fortement liés au solvant organique. Cette classification correspond à celle donnée par le coefficient B de viscosité ; dans l'eau , Li^+ et Na^+ sont des promoteurs de structure, alors que les gros ions en sont briseurs.

D'après J.F. COETZEE et J.J. CAMPION (43), il est préférable de réserver l'hypothèse de STREHLOW à des comparaisons entre solvants aprotoniques ; cependant nous l'utiliserons dans la suite de notre travail. C'est en effet cette hypothèse qui a été adoptée le plus fréquemment pour l'évaluation des coefficients d'activité de transfert des ions de l'eau à de très nombreux solvants ; elle permet de ce fait de comparer aisément les phénomènes de solvatation dans ces divers milieux.

H.L. FRIEDMAN et coll. (83,129,131,217,218), G. CHOUX et R.L. BENOIT (39), M. SALOMON (193) ainsi que D.R. COGLEY et coll. (47) ont étudié la solvatation des ions alcalins dans l'eau et dans le carbonate de propylène. Seuls M. SALOMON et J.N. BUTLER ont publié des valeurs d'enthalpies libres de solvatation. Afin de comparer plus facilement nos résultats à ceux de ces auteurs, nous les avons exprimés en enthalpies libres de transfert (tableau XXII). M. SALOMON (193) a calculé les enthalpies libres de solvatation des ions dans l'eau et le carbonate de propylène, par une méthode analogue à celle de H.F. HALLIWELL et N.C. NYBERG appliquée à des mesures d'enthalpies libres de solvatation d'électrolytes. D.R. COGLEY (47), quant à lui, a utilisé l'hypothèse

de E. GRUNWALD :

$$\Delta G_t^o(As\phi_4^+) = \Delta G_t^o(B\phi_4^-)$$

TABLEAU XXII

Enthalpies libres de transfert des ions alcalins de l'eau au carbonate de propylène (ΔG_t est exprimé en kcal.mole^{-1})

Cation	M. SALOMON (193)	J.N. BUTLER (47)	Nos résultats	
			H. STREHLOW	V.A. PLESKOV
Li^+	2,8	3,7	3,8	5,8
Na^+	0,5	1,2	1,3	3,2
K^+	- 1,7	- 0,3	- 0,8	1,2
Rb^+	- 3,8		- 1,4	0,5
Cs^+	- 6,0		- 1,9	0,0

Pour les cations Li^+, Na^+ et K^+ il y a bon accord entre nos mesures et celles des autres auteurs ; les valeurs de $\Delta G_t^o(Li^+) - \Delta G_t^o(Na^+)$ et de $\Delta G_t^o(Na^+) - \Delta G_t^o(K^+)$ sont peu différentes dans les trois séries de résultats. Les enthalpies libres de transfert calculées à partir de l'hypothèse de H. STREHLOW sont pratiquement égales à celles mesurées par M. SALOMON et J.N. BUTLER : les cations Li^+ et Na^+ sont plus fortement solvatés par l'eau, le cation K^+ par le carbonate de propylène. Si nous adoptons l'hypothèse de V.A. PLESKOV nous devons admettre que le cation potassium est également plus solvaté en milieux aqueux.

Dans le cas du transfert des cations Rb^+ et Cs^+, il y a un important désaccord entre nos conclusions et celles de M. SALOMON. D'après cet auteur, l'enthalpie libre de transfert d'un ion alcalin diffère de celles de ses voisins dans le groupe, d'environ 2 kcal.mole^{-1}. Par contre, d'après nos mesures, la différence devient d'autant plus faible que les numéros atomiques

des éléments sont élevés (tableau XXII). Ce résultat nous paraît plus satisfaisant étant donné que les rayons de STOKES de Li^+, Na^+ et K^+ sont respectivement de 5,1 Å, 3,8 Å, 3,15 Å, alors que ceux de K^+, Rb^+ et Cs^+ sont très voisins (tableau III), chapitre 2). De plus, la valeur de -6 kcal.mole^{-1} proposée par M. SALOMON pour l'enthalpie libre de transfert de l'ion césium, de l'eau au carbonate de propylène, nous semble anormalement importante.

d) comparaison de la solvatation des cations dans divers solvants

Dans le tableau XXIII figurent les valeurs de $p\Gamma(M^+)$ pour le transfert des cations alcalins, argent(I) et thallium(I), de l'eau à quelques solvants. L'hypothèse de STREHLOW étant la plus couramment utilisée, c'est elle que nous avons retenue pour cette comparaison.

Les coefficients d'activité de transfert de l'eau an nitrométhane (NM) sont ceux cités par J.C. BARDIN (10). Dans le cas de l'acétonitrile (AN) et du sulfolanne (TMS) nous avons fait les calculs à partir des potentiels de demi-vague mesurés dans l'eau (109) et les solvants (43,44,108) ; les coefficients d'activité de transfert de l'ion argent sont les valeurs récemment publiées par A.J. PARKER et coll. (2,58). Hormis les résultats concernant les cations Li^+, Ag^+ et Tl^+ (135) les valeurs des coefficients de transfert des cations monovalents de l'eau au diméthylsulfoxyde nous ont été communiquées par C. MADEC (145).

TABLEAU XXIII

Coefficients d'activité de transfert ($p\Gamma$) de quelques cations de l'eau à divers solvants aprotoniques.

Cation	CP	NM	AN	TMS	DMSO
Li^+	- 2,8	- 7,6	- 3,2	- 2,2	5,1
Na^+	- 0,9	- 3,4	- 1,0	0,3	4,2
K^+	0,6	- 0,4	+ 0,3	1,7	3,9
Rb^+	1,1	0,4	0,8	1,5	3,7
Cs^+	1,4	1,1	1,2	2,4	3,7
Ag^+	- 1,6	- 3,2	6,1	0,6	7,8
Tl^+	0,7		0,2	1,4	6,0

La lecture de ce tableau fait apparaître la parenté du carbonate de propylène, du nitrométhane, de l'acétonitrile et du sulfolanne qui solvatent les cations bien plus faiblement que le diméthylsulfoxyde. Il faut néanmoins faire abstraction de l'affinité particulière existant entre l'ion argent et l'acétonitrile. Le pouvoir solvatant du nitrométhane à l'égard des cations semble être plus faible que celui du carbonate de propylène.

6.2.3. *Solvatation des anions*

La connaissance des produits de solubilité des sels d'argent (chapitre 4), permet celle des coefficients d'activité de transfert des anions Cl^-, Br^-, I^-, SCN^- et $B\phi_4^-$. En effet à l'équilibre

$$Ag^+ + X^- \rightleftharpoons AgX_\downarrow$$

correspondent, dans l'eau et le carbonate de propylène, les constantes

$$^{E}K_s = {}^{E}a(Ag^+).{}^{E}a(X^-)$$

et

$$^{CP}K_s = {}^{CP}a(Ag^+).{}^{CP}a(X^-)$$

Ces deux constantes sont liées par la relation

$$^{E}K_s = {}^{CP}K_s.{}^{E}\Gamma^{CP}(Ag^+).{}^{E}\Gamma^{CP}(X^-)$$

soit

$$p^{E}\Gamma^{CP}(X^-) = {}^{E}pK_s - {}^{CP}pK_s - p^{E}\Gamma^{CP}(Ag^+)$$

Les coefficients d'activité de transfert des ions complexes solubles AgX_2^- sont obtenus de façon analogue en considérant la constante de précipitation de l'halogénure d'argent selon la réaction

$$AgX_2^- + Ag^+ \rightleftharpoons 2\ AgX_\downarrow$$

Pour effectuer les calculs de coefficients d'activité de transfert d'anions, nous avons utilisé les constantes en milieu aqueux citées dans l'ouvrage de L.G. SILLEN et A.E. MARTELL (201). Nous avons retenu comme valeur du produit de solubilité du tétraphénylborate d'argent dans l'eau, celle qui a été publiée récemment par I.M. KOLTHOFF et M.K. CHANTOONI (127). Ces valeurs de $p^{E}\Gamma^{CP}(X^-)$ sont relatives à l'hypothèse de STREHLOW car nous avons porté dans la relation précédente, pour $p^{E}\Gamma^{CP}(Ag^+)$, la valeur - 1,6 obtenue dans le cadre de cette hypothèse. Ayant déterminé le coefficient

d'activité de transfert de l'anion iodure, celui de l'ion complexe I_3^- a été calculé à l'aide de la relation

$$p^{E}\Gamma^{CP}(I_3^-) = \frac{{}^{E}E^{o}(I_3^-) - {}^{CP}E^{o}(I/I_3^-)}{0,029} + 3\, p^{E}\Gamma^{CP}(I^-)$$

${}^{E}E^{o}(I^-/I_3^-)$ et ${}^{CP}E^{o}(I^-/I_3^-)$ sont les potentiels normaux du couple I^-/I_3^- dans l'eau et le carbonate de propylène, le système ferrocène/ferricinium étant pris comme référence dans les deux solvants.

Les divers $p^{E}\Gamma^{CP}(X^-)$ calculés sont rassemblés dans le tableau XXIV avec les valeurs correspondant au transfert de l'eau au diméthylsulfoxyde, au nitrométhane et à l'acétonitrile.

TABLEAU XXIV

Coefficients d'activité de transfert ($p^{E}\Gamma^{S}(X^-)$) de certains anions de l'eau au carbonate de propylène (CP), au diméthylsulfoxyde (DMSO), au nitrométhane (NM) et à l'acétonitrile (AN).

Anion	CP	DSMO (54)	NM (10)	AN (54)
Cl^-	- 8,6	- 8,7	- 8,2	- 8,9
Br^-	- 6,8	- 6,6	- 6,2	- 7,1
I^-	- 4,4	- 4,0	- 5,3	- 4,4
SCN^-	- 3,1	- 3,7	- 3,8	- 4,0
$AgCl_2^-$	- 3,0	- 2,8	- 3,5	- 3,7
$AgBr_2^-$	- 1,1	- 0,5	- 1,5	- 1,6
AgI_2^-	1,2	1,6	2,6	1,1
$Ag(SCN)_2^-$	0,3	0,4 (56)	- 0,6	
BPh_4^-	6,3	4,7	4,9	4,1
I_3^-	1,8	3,8 (55)		5,0 (12)

DEUXIEME PARTIE

LES MELANGES EAU-CARBONATE DE PROPYLENE

Ces quatre solvants aprotoniques se comportent de façon pratiquement identique à l'égard des anions. Les ions halogénure et thiocyanate sont beaucoup plus fortement solvatés par l'eau à laquelle ils peuvent se lier par liaison hydrogène. Plus l'anion devient gros, moins est forte la densité de charge et plus augmente la polarisabilité ; ces solvants étant fortement polaires, les anions volumineux tels AgI_2^-, $Ag(SCN)_2^-$, $B\phi_4^-$ et I_3^- y sont plus solvatés qu'en milieu aqueux. L'anion tétraphénylborate, très polarisable a plus d'affinité pour le carbonate de propylène qui possède le moment dipolaire le plus élevé.

6.3. Conclusion

Comme tous les solvants aprotoniques, le carbonate de propylène est un faible donneur de liaisons hydrogène ; il solvate donc très peu certains anions, les halogénures par exemple. C'est par contre un solvant fortement polaire et les anions volumineux et très polarisables, tels les ions $B\phi_4^-$ et AgI_2^- y sont plus solvatés que dans l'eau.

Le carbonate de propylène solvate peu les cations ; en cela il se différencie de certains solvants aprotoniques comme le diméthylsulfoxyde ou l'hexaméthylphosphorotriamide ; il se montre proche du nitrométhane, de l'acétonitrile et du sulfolanne.

Ces résultats rendent compte du fait que de nombreux électrolytes ne sont que peu dissociés dans le carbonate de propylène, malgré la constante diélectrique élevée de ce solvant. Ce faible pouvoir solvatant à l'égard du proton et des anions est responsable des difficultés rencontrées lors de la recherche d'un acide fort dans le carbonate de propylène ; seuls les acides dont l'anion est volumineux et polarisable peuvent être dissociés.

Les mélanges de solvants et plus particulièrement les mélanges hydroorganiques sont très fréquemment utilisés comme milieux réactionnels. Comparés aux solvants purs, ils offrent au chimiste la possibilité d'ajuster certaines caractéristiques du milieu aux exigences expérimentales, constante diélectrique ou propriétés dissolvantes par exemple.

A cet égard, les mélanges eau-carbonate de propylène présentent un intérêt particulier. Les deux solvants purs sont en effet de nature très différente ; l'un est le type des solvants protoniques, à l'inverse, l'autre ne possède pas d'hydrogène labile ni de caractère basique. Les constantes diélectriques de l'eau et du carbonate de propylène sont assez élevées et relativement proches ; aussi, dans le comportement de leurs mélanges, le facteur déterminant risque d'être la modification du pouvoir solvatant et non celle des propriétés diélectriques.

Dans la première partie de ce travail, nous avons précisé les caractères spécifiques du carbonate de propylène en tant que solvant et mesuré la différence de pouvoir solvatant de ce milieu par rapport à l'eau. Le carbonate de propylène solvate certains cations bien plus faiblement que l'eau ; il y a par ailleurs peu d'affinité pour les anions tels que les halogénures avec lesquels il ne peut se lier par pont d'hydrogène. Par contre, son pouvoir solvatant à l'égard des molécules et des anions polarisables est plus important que celui de l'eau.

Les mélanges eau-carbonate de propylène sont constitués de deux composés de propriétés trop différentes pour présenter un comportement idéal. Il nous a paru nécessaire, avant d'aborder l'étude des variations de la solvatation dans ces milieux mixtes, de déterminer leurs principales propriétés physiques afin d'obtenir des indications sur leur état structural.

CHAPITRE 1

PROPRIETES PHYSIQUES DES MELANGES EAU-CARBONATE DE PROPYLENE

1.1. Structures des deux cosolvants à l'état pur

1.1.1. Structure de l'eau liquide

Afin de rendre compte des propriétés physiques de l'eau à l'état liquide, il a été proposé de nombreux modèles. Le plus utilisé est celui de H.S FRANK et W.Y. WEN (78) dont G. NEMETHY et H.A. SCHERAGA (164) ont poursuivi l'étude.

Selon ces auteurs, il existe au sein du liquide des réseaux tridimensionnels où les molécules sont quatre fois liées par ponts d'hydrogène ; en surface, les molécules d'eau sont une fois, deux fois ou trois fois liées. Ces agrégats ont une durée de vie très courte (10^{-10} à 10^{-11} s); ils sont en équilibre avec des molécules d'eau non liées. Entre ces molécules d'eau libres se produisent de fortes interactions de type dipôle-dipôle. La formation des liaisons hydrogène est de nature coopérative ; ceci implique que de très nombreux ponts d'hydrogène se forment et se détruisent simultanément. La formation de petits agrégats, tels les dimères, ou de chaînes est peu probable. Bien qu'il conduise à des valeurs trop faibles de la chaleur spécifique lorsque la température s'élève au-dessus de la température ambiante, ce modèle est cependant en accord avec de nombreuses propriétés physiques de l'eau liquide : fonctions thermodynamiques et diagramme P-V-T par exemple.

1.1.2. Le carbonate de propylène liquide

A la suite d'une étude par résonance magnétique nucléaire, H. FINEGOLD (71) conclut à la planéité du cycle de la molécule de carbonate de propylène dans l'état liquide ; ce résultat ne semble cependant pas parfaitement établi. En effet, dans le carbonate d'éthylène, composé très voisin, le cycle n'est pas plan, aussi bien à l'état solide (25) qu'en phase vapeur (214) et en solution dans l'eau lourde (166).

Par la mesure de l'association avec le p-chlorophénol dans le tétrachlorure de carbone (chapitre 5, première partie), nous avons montré que la basicité du carbonate de propylène est faible, légèrement inférieure à celle de l'acétone ; ceci est en bon accord avec les résultats de V. GUTMANN (103) et ceux de D.R. COGLEY et coll. (48). Ce fait joint à l'absence de groupement donneur de proton dans la molécule de carbonate de propylène ne permet pas l'existence d'association fortes par ponts d'hydrogène au sein du solvant liquide.

Cependant L.M. SIMERAL et R.L. AMEY (202), par la mesure du facteur g de KIRKWOOD, ont montré qu'il existe un certain degré d'association entre les molécules du solvant ; comme R. KEMPA et W.H. LEE (119), ils attribuent ce résultat à des interactions fortes, mais non spécifiques, du type dipôle-dipôle. O.D. BONNER et SI-JOONG-KIM (22) arrivent à des conclusions identiques à propos de l'auto-association du carbonate d'éthylène ; d'après ces auteurs il y aurait environ huit molécules associées entre elles. L'association doit être moins forte dans le carbonate de propylène liquide, à cause des empêchements stériques dus à la présence du groupement méthyle hors du plan du cycle.

Les deux constituants des mélanges eau-carbonate de propylène sont des solvants de nature très différente. Au sein du carbonate de propylène, il existe des interactions de type dipôle-dipôle, fortes mais non spécifiques. Dans l'eau, par contre, solvant fortement structuré, les liaisons intermoléculaires sont des ponts d'hydrogène. On doit donc s'attendre à ce que les mélanges eau-carbonate de propylène soient des milieux dont le comportement s'écarte notablement de l'idéalité.

1.2. Propriétés physiques des mélanges eau-carbonate de propylène, à 25°C

N.F. CATHERALL et A.G. WILLIAMSON (35) ont étudié le diagramme de phase du carbonate de propylène et de l'eau ; à 25°C, il y a démixion pour des fractions molaires en carbonate de propylène (X) comprises entre 0,0361 et 0,701, correspondant à des fractions pondérales (W) comprises entre 0,175 et 0,930. La température critique de dissolution supérieure est de 61,1°C pour une fraction molaire de 0,1926 en solvant organique. La démixion est due au fait que les interactions entre molécules de même espèce sont plus fortes que les interactions eau-carbonate de propylène (122,165). D'après I. PRIGOGINE et R. DEFAY (178), l'existence d'une température critique de dissolution supérieure est toujours accompagnée de celle d'enthalpies de mélange positives. La démixion est alors le résultat d'un effet énergétique et non celui d'un effet entropique, $\Delta G^{ex.}$ étant positif. Dans la classification des mélanges eau-solvants polaires proposée par J.S. ROWLINSON (186), il semble que l'on puisse classer le carbonate de propylène dans la même catégorie que les nitriles et les cétones au faible pouvoir accepteur de proton ; les grandeurs thermodynamiques d'excès des mélanges de ces composés avec l'eau, se rangent selon l'ordre :

$$\Delta G^{ex} > \Delta H^{ex} > 0 > T\Delta S^{ex}$$

1.2.1. Résultats

Les constantes diélectriques des mélanges (ε) ont été mesurées à la fréquence de 1,5 MHz. Les valeurs correspondantes ainsi que celles de la densité (d) de la viscosité (η) et de l'indice de réfraction (n) sont réunies dans le tableau XXV. Les enthalpies de mélange (ΔH_M) figurant dans le tableau XXVI ont été déterminées en utilisant un calorimètre différentiel.

A partir des valeurs de ε et de n nous avons calculé la réfraction molaire :

$$R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{X\,M_{(CP)} + (1-x)M_{(E)}}{d}$$

($M_{(CP)}$ et $M_{(E)}$ sont les masses molaires du carbonate de propylène et de l'eau).

TABLEAU XXV

Constante diélectrique, indice de réfraction, viscosité et densité des mélanges eau-carbonate de propylène à 25°C.

Grandeurs d'excès correspondant à ces caractéristiques physiques.

X	Y	ε	ε^{ex}	n	n^{ex} ($\times 10^4$)	η (cP)	η^{ex} ($\times 10^4$)	d_4^{25} (g/cm^3)
0	0	78,5	-	1,3327	-	0,8903	-	0,99707
0,0025	0,0117	79,2	0,8	1,3338	9	0,9114	171	1,0000
0,0050	0,0231	78,9	0,7	1,3350	19	0,9267	283	1,0028
0,0100	0,0454	78,6	0,75	1,3373	37	0,9590	526	1,0085
0,0200	0,0877	78,3	1,0	1,3411	66	1,0278	1052	1,0183
0,0250	0,1077	78,1	1,1	1,3433	84	1,0641	1335	1,0237
0,0307	0,1298	77,9	1,2	1,3457	103	1,0922	1524	1,0289
0,700	0,9166	65,1	- 0,7	1,4138	198	2,1360	1169	1,1835
0,800	0,9496	65,0	- 0,4	1,4163	136	2,1767	- 368	1,1893
0,850	0,9639	65,0	- 0,2	1,4170	99	2,2153	- 457	1,1919
0,900	0,9769	64,9	- 0,15	1,4181	66	2,2911	- 505	1,1946
0,925	0,9831	64,9	- 0,1	1,4188	52	2,3279	- 540	1,1960
0,950	0,9889	64,8	- 0,05	1,4192	34	2,3707	- 516	1,1972
0,975	0,9946	64,7	- 0,0	1,4198	18	2,4518	- 108	1,1985
1	1	64,7	-	1,4202	-	2,5029	-	1,1997

TABLEAU XXVI

Enthalpie des mélanges eau-carbonate de propylène à 25°C.
Enthalpies molaires partielles des deux constituants
dans les milieux riches en solvant organique.

X	ΔH_M (J.mole^{-1})	$\overline{\Delta H}_{CP}$	$\overline{\Delta H}_E$
0,0025	3,6		
0,0049	6,3		
0,0095	18,4		
0,0180	39,7		
0,0219	54,0		
0,0261	70,7		
0,716	1324	362	3764
0,807	1118	564	3285
0,854	901	343	4386
0,902	697	123	5974
0,926	544	50	6750
0,951	385	10	7353
0,975	185	- 2	7632

TABLEAU XXVII

Réfraction molaire, polarisation, facteur de KIKWOOD et volume molaire des mélanges eau-carbonate de propylène, à 25°C; grandeurs d'excès correspondantes.

Volumes molaires partiels des deux cosolvants.

X	R (cm^3)	R^{ex} ($\times 10^4$)	P (cm^3)	P^{ex} ($\times 10^4$)	g	V_M (ml/mol)	V^{ex} ($\times 10^3$)	$\overline{V}_E$	$\overline{V}_{CP}$
0	3,7134	-	17,3948	-	2,6	18,065	-	-	-
0,0025	3,7579	- 11	17,5516	- 29	2,6	18,225	- 10	18,07	81,58
0,0050	3,8022	- 4	17,7020	-122	2,5	18,384	- 19	18,07	81,58
0,0100	3,8908	- 9	18,0013	-323	2,5	18,697	- 41	18,07	81,58
0,0200	4,0662	- 39	18,6197	-527	2,4	19,342	- 67	18,07	81,58
0,0250	4,1552	- 40	18,9153	-764	2,4	19,651	- 93	18,07	81,58
0,0307	4,2595	- 13	19,2661	-897	2,3	20,018	-108	18,07	81,57
0,700	16,2232	285	62,0473	-603	1,3	64,950	- 38	17,94	85,09
0,800	18,0052	274	68,4902	- 49	1,2	71,702	11	17,95	85,14
0,850	18,8794	101	71,7098	209	1,2	75,073	30	17,96	85,15
0,900	19,7671	63	74,9044	217	1,2	78,422	28	17,95	85,14
0,925	20,2166	100	74,4952	156	1,2	80,088	18	17,95	85,13
0,950	20,6567	43	78,0922	157	1,2	81,763	18	17,95	85,12
0,975	21,1041	60	79,6792	59	1,2	83,428	7	17,95	85,11
1	21,5439	-	81,2702	-	1,2	85,097	-	17,95	85,10

La polarisation molaire est obtenue à partir de l'expression :

$$P = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{X\,M_{(CP)} + (1-X)M_{(E)}}{d}$$

Le facteur g de KIRKWOOD a été déterminé par l'intermédiaire de la formule de R.H. COLE (49) transformée par T.B. HOOVER (110)

$$g.\frac{4\pi N^2}{9kTV} = \frac{(\varepsilon_o-\varepsilon_\infty)(2\varepsilon_o+\varepsilon_\infty)}{\varepsilon_o(\varepsilon_\infty+2)^2}$$

où N/V est le nombre de molécule par cm^3. Le moment dipolaire permanent, μ, est donné par la relation

$$\mu^2 = \mu^2(CP).X + \mu^2(E).(1-X)$$

ε_o et ε_∞ sont les constantes diélectriques limites à basse et à haute fréquence. Nous avons assimilé ε_o à la constante diélectrique que nous avons déterminée, quant à ε_∞ elle a été obtenue à partir de : $\varepsilon_\infty = 1{,}1\ n^2$. Les volumes molaires des mélanges (V_M), exprimés en $ml.mole^{-1}$, sont déduits des mesures de densité. Les volumes molaires partiels des deux constituants des mélanges ($\overline{V}_E$ et $\overline{V}_{CP}$) ont été calculés après détermination de la fonction représentant les variations de 1/d en fonction de la fraction en poids (W) du carbonate de propylène dans les mélanges ; on a en effet :

$$\overline{V}_{CP} = M_{(CP)}\frac{1}{d} + \frac{\partial(\frac{1}{d})}{\partial(W)}(1-W)$$

et

$$\overline{V}_E = M_{(E)}\frac{1}{d} - W\frac{\partial(\frac{1}{d})}{\partial(W)}$$

Aussi bien dans les mélanges riches en eau que dans les milieux riches en solvant organique, les variations de $\frac{1}{d}$ en fonction de W sont linéaires, de la forme :

$$\frac{1}{d} = a_o + a_1 W$$

Les valeurs de R, P, g, $\overline{V}_M$, $\overline{V}_{CP}$ et $\overline{V}_E$ obtenues sont rassemblées dans le tableau XXVII.

Dans les milieux riches en carbonate de propylène les variations de l'enthalpie de mélange ΔH_M avec la fraction molaire en carbonate de propylène sont représentées par un polynôme de la forme :

$$\Delta H_M = X(1-X)(A_o+A_1X+A_2X^2+A_3X^3)$$

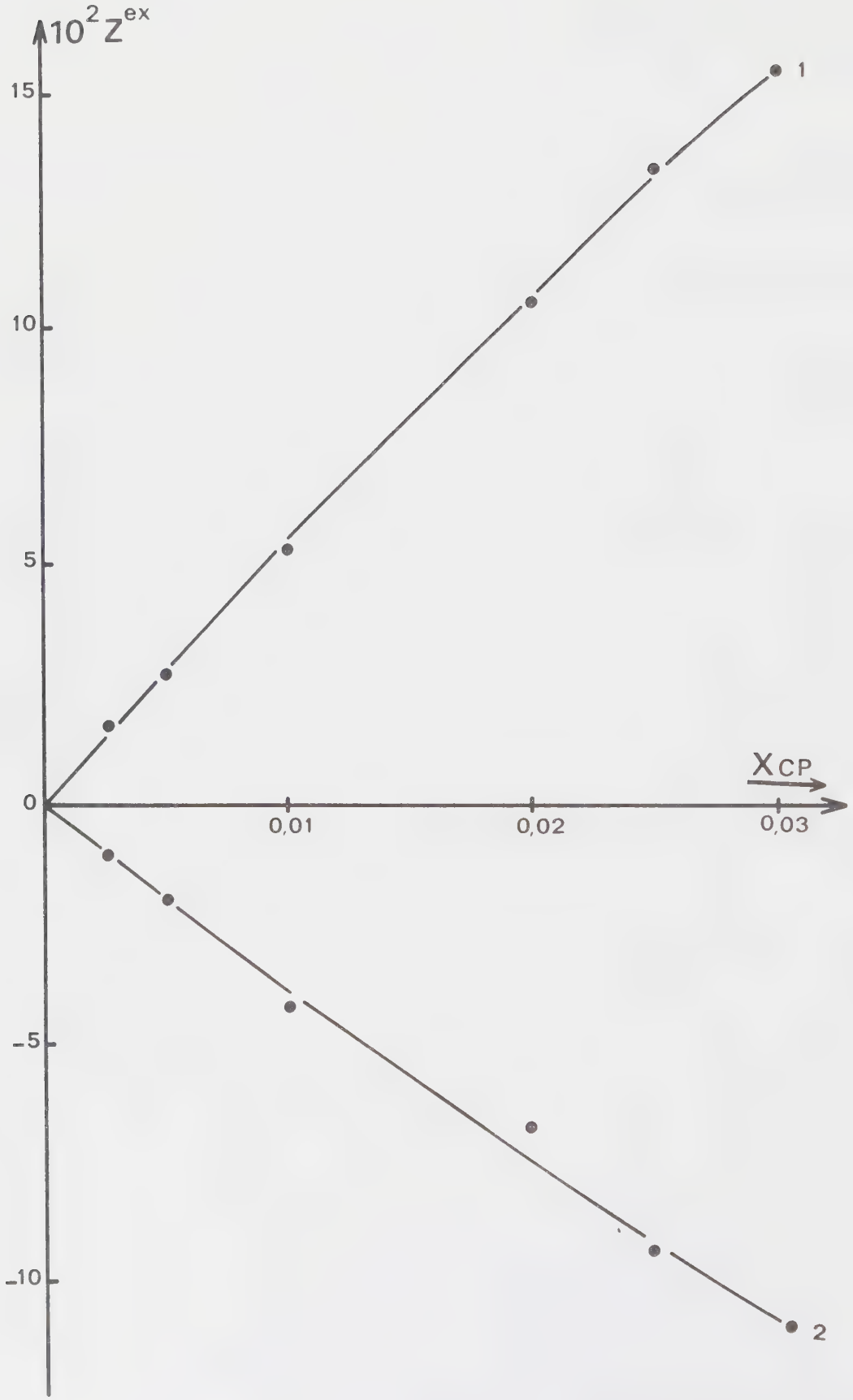


Figure 31 - Fonctions d'excès des mélanges eau-carbonate de propylène. Milieux riches en eau.

Courbe 1 : viscosité (CP) Courbe 2 : volume molaire ($ml.mole^{-1}$)

Les enthalpies molaires de dissolution de l'eau et du carbonate de propylène pour ces mélanges peuvent être alors calculées à partir des relations :

$$\overline{\Delta H}_E = \Delta H_M - X \frac{\partial \Delta H_M}{\partial X} \quad ; \quad \overline{\Delta H}_{CP} = \frac{\Delta H_M - (1-x)\overline{\Delta H}_E}{X}$$

Les valeurs ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau XXVI.

Dans les milieux riches en eau la précision sur les mesures des chaleurs de mélange est trop faible, aussi n'avons-nous pas calculé dans ce cas les enthalpies molaires partielles du mélange.

Les grandeurs d'excès correspondant aux différentes caractéristiques des mélanges données dans les tableaux XXV et XXVII ont été déduites de la loi des mélanges idéaux :

$$Z^{ex} = Z - Z^{id} = Z - \{Z_{(CP)} X + Z_{(E)}(1-X)\}$$

Dans le cas de la constante diélectrique d'excès, nous avons utilisé l'expression simplifiée de D. DECROOCQ (61)

$$\varepsilon^{ex} = \varepsilon - \{\varepsilon_{(CP)}.Y + \varepsilon_{(E)}(1-Y)\}$$

Cet auteur a en effet montré que la constante diélectrique d'un mélange idéal de deux composés polaires varie linéairement en fonction de la composition du milieu exprimée en fraction en volume (Y). Dans ce calcul, nous avons supposé négligeables les variations de volume au cours du mélange.

1.2.2. *Discussion*

a) milieux riches en eau (0 < X < 0,0307)

A 25°C le domaine d'existence d'une seule phase liquide dans les milieux riches en eau est très réduit ; la démixion intervient pour X = 0,0361. (35). Les écarts par rapport à l'idéalité sont importants (figure 31).

Lors de l'étude des solutions aqueuses de composés organiques, il est souvent fait référence aux solutions d'hydrocarbures dans l'eau. L'addition de composés non polaires a pour effet d'accroître la structure de l'eau (77,165). Au contact de la molécule organique les liaisons hydrogène se trouvent renforcées. Il y a extension des agrégats de molécules d'eau autour du soluté ; la taille et la forme de celui-ci ont un effet important.

Les valeurs négatives de l'enthalpie de dissolution et surtout de l'entropie d'excès de mélange sont dues à ce renforcement des liaisons hydrogène.

Le terme $T.\Delta S^{ex}$ est prépondérant et l'enthalpie libre d'excès de mélange est positive. Dans les solutions aqueuses de molécules organiques polaires possédant des groupements ou des chaînes hydrocarbonés, cet effet "d'hydratation hydrophobe" reste important comme cela a été prouvé pour les alcools (79,80).

Introduite dans l'eau, la molécule de carbonate de propylène, par le groupement méthyle qu'elle porte, tend à renforcer la structure liée de l'eau ; mais par sa taille importante et sa grande polarité (μ= 4,94 D), elle tend au contraire à détruire les agrégats de molécules d'eau et à se lier avec les molécules d'eau libre par interactions dipolaires et même par formation de liaisons hydrogène. Les phénomènes observés sont dus à la compétition de ces deux effets contraires. L'influence du groupement $-CH_3$ est sans aucun doute importante car, à 40°C, l'eau et le carbonate d'éthylène sont miscibles en toutes proportions (210) ; à 25°C, il n'y a pas de démixion dans les milieux riches en eau (212).

R.N. ROY et coll. (187) ont étudié le transfert de la molécule d'acide chlorhydrique, de l'eau à trois mélanges ; ils concluent qu'à 25°C les mélanges à X = 0,01 et X = 0,02 sont plus structurés que l'eau pure, alors qu'au contraire, au voisinage de la démixion, le milieu est moins ordonné.

La plupart des caractéristiques physiques des mélanges eau-carbonate de propylène varient presque linéairement avec la fraction molaire (X) en solvant organique. La constante diélectrique d'excès est positive et croît avec X. Il y a donc augmentation de l'orientation des dipôles (bien que le facteur g ait tendance à diminuer). Les mélanges se font avec contraction de volume et augmentation de la viscosité par rapport à un comportement idéal. Les volumes molaires partiels des deux constituants ne varient pratiquement pas.

$$\bar{V}_E = 18,07 \text{ ml.mole}^{-1} \qquad \bar{V}_{CP} = 81,58 \text{ ml.mole}^{-1}$$

La contraction est apparamment due à une diminution du volume molaire du composé dissous dans l'eau

$$\bar{V}_{CP} - V^{o}_{CP} = - 3,52 \text{ ml.mole}^{-1}$$

Il y a là analogie avec le comportement des mélanges eau-hydrocarbures et eau-alcools.

L'addition du carbonate de propylène à l'eau augmente la cohésion entre les molécules de même nature puisqu'il y a démixion. Cependant, il ne nous paraît pas possible de conclure à un renforcement de la structure de l'eau par "hydratation hydrophobe". En effet, les enthalpies de mélange sont ici positives, ce qui est plutôt en accord avec une rupture des liaisons hydrogène. La détermination de $T\Delta S^{ex}$ apporterait de précieux renseignements sur les modifications de structure accompagnant le mélange des deux cosolvants. Il nous semble que les écarts par rapport à l'idéalité sont dus principalement à un accroissement de l'intensité des interactions de type dipolaire entre les molécules de carbonate de propylène dont le volume molaire apparent en solution est beaucoup plus faible que dans le liquide pur.

La comparaison de nos résultats avec ceux relatifs aux mélanges de l'eau avec le carbonate d'éthylène et le diméthyl-4,5 dioxolanne-1,3 one-2 permettrait d'évaluer les influences relatives du groupement méthyle et du dipôle sur la structure de l'eau.

b) milieux riches en carbonate de propylène (0,700 < O < 1)

La zone de miscibilité des deux solvants est plus importante puisque, à la démixion, la composition de la phase riche en carbonate de propylène correspond à X = 0,701 (35).

Les écarts par rapport à l'idéalité sont plus faibles que dans les milieux riches en eau. Les volumes molaires d'excès peu importants, sont positifs pour X > 0,8 et deviennent négatifs lorsque X tend vers 0,7. Le volume molaire partiel du carbonate de propylène dans ces mélanges est pratiquement constant et voisin du volume molaire du solvant pur (V^{o}_{CP} = 85,10 ml.mole^{-1}) ; l'écart est maximal pour X = 0,85 :

$$\overline{V}_{CP} - V^{o}_{CP} = 0,06 \text{ ml.mole}^{-1}$$

Le volume molaire partiel de l'eau en solution dans le carbonate de propylène reste constant pour 0,7 < X < 1; il est légèrement inférieur au volume molaire de l'eau à l'état liquide

$$\overline{V}_{E} - V^{o}_{E} = - 0,12 \text{ ml.mole}^{-1}$$

La viscosité d'excès de ces mélanges est également faible. Ces différents résultats montrent qu'il n'y a pas de fortes interactions entre les deux composés.

D'après des études effectuées sur ces mélanges ($0,73 < X < 1$) par spectrométrie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire (48), l'eau dissoute dans le carbonate de propylène se trouverait principalement sous la forme de monomères et aussi de dimères ; les auteurs de ce travail excluent la formation de trimères, même aux fortes concentrations en eau. Des résultats analogues ont été obtenus dans le cas du sulfolanne (15). Cependant lorsque la fraction molaire en carbonate de propylène passe de 0,85 à 0,70, η^{ex}, P^{ex} et V^{ex} varient brutalement en changeant de signe (figure 32). Ces fonctions d'excès présentent un extremum lorsque X est voisin de 0,85 ; la réfraction molaire d'excès varie brusquement pour cette composition. Compte tenu de ces résultats, il semble que l'on puisse distinguer deux catégories de mélanges : les milieux riches en carbonate de propylène ($0,85 < X < 1$) et les mélanges proches de la démixion ($0,70 < X < 0,85$). L'eau existe à l'état de monomères lorsqu'elle est très diluée dans le carbonate de propylène mais nous pensons qu'à l'approche de la démixion le milieu subit d'importantes modifications. L'augmentation brutale de la viscosité d'excès et l'inversion du signe du volume molaire d'excès montrent que les interactions eau-eau augmentent d'intensité, provoquant alors une restructuration de l'eau dissoute.

Le signe négatif de la constante diélectrique d'excès ainsi que la faible valeur du facteur de KIRKWOOD sont dus à l'affaiblissement de la structure de l'eau au cours de la dissolution. Ce phénomène endothermique n'étant pas compensé par les interactions eau-carbonate de propylène, les enthalpies de mélanges sont positives. Nos résultats conduisent à une enthalpie de dissolution de l'eau dans le carbonate de propylène, à dilution infinie, de 7,8 $kJ.mole^{-1}$ proche de celle déterminée par Y.C. WU et H.L. FRIEDMAN (ΔH_E^o = 2,00 $kcal.mole^{-1}$, soit 8,37 $kJ.mole^{-1}$) (217).

Par l'intermédiaire de cette grandeur, il est possible de comparer le pouvoir accepteur de proton du carbonate de propylène et celui d'autres solvants (15) ; la basicité, faible, est analogue à celles de l'acétonitrile (ΔH_E^o = 7,9 $kJ.mole^{-1}$) et du sulfolanne (ΔH_E^o = 6,7 $kJ.mole^{-1}$). L'enthalpie de solvatation de l'eau dans le carbonate de propylène peut être calculée :

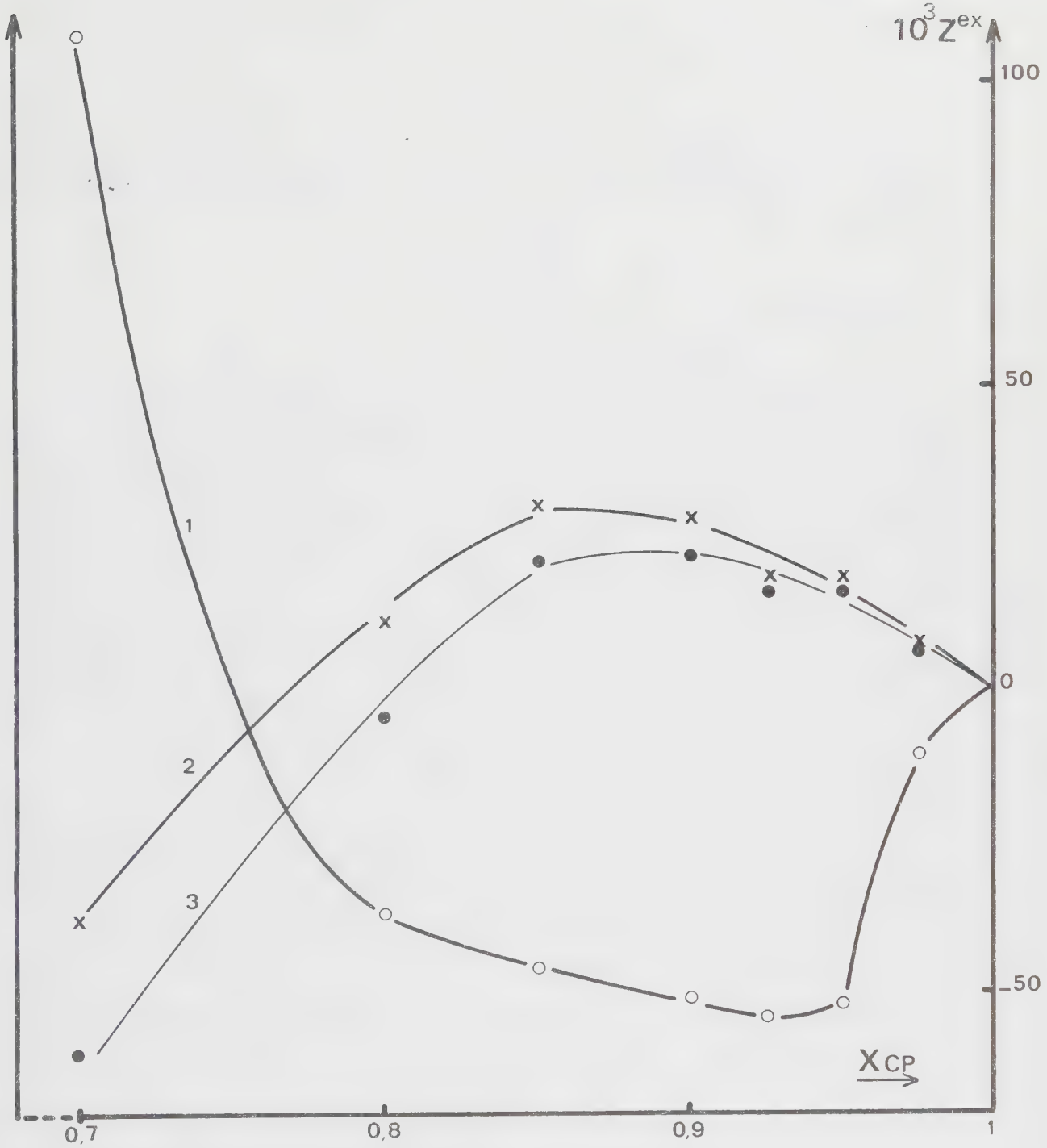


Figure 32 - Fonctions d'excès des mélanges eau-carbonate de propylène
Milieux riches en solvant organique.

Courbe 1 : viscosité (CP)

Courbe 2 : volume molaire ($ml.mole^{-1}$)

Courbe 3 : polarisation

$$(\Delta H_E^{solv})_{CP} = \Delta H_E^{o} - \Delta H_E^{vap} \text{ , soit } - 35,9 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

La comparaison de cette valeur à celle de l'enthalpie de solvatation de l'eau dans le diméthylsulfoxyde

$$(\Delta H_E^{solv})_{DMSO} = - 49,08 \text{ kJ.mole}^{-1} \quad (181)$$

confirme la faiblesse du pouvoir accepteur du carbonate de propylène à l'égard du proton.

1.3. Conclusion

Les deux solvants sont de nature très différente. L'eau est un donneur de proton, structuré, alors que le carbonate de propylène est aprotonique, fortement dipolaire et non associé à l'état liquide ; de plus, il n'est que très peu basique. L'existence, à 25°C, d'une zone importante de démixion ($0,036 < X_{CP} < 0,701$) est due au fait que les interactions sont plus fortes entre molécules de même nature qu'entre les deux cosolvants.

Dans les milieux riches en eau ($X_{CP} < 0,0306$) les écarts par rapport à l'idéalité sont importants. Nous pensons que l'introduction dans l'eau des molécules volumineuses et polaires de carbonate de propylène détruit la structure tridimentionnelle de type glace. Par contre il y a accroissement de l'intensité des interactions de type dipolaire entre les molécules du solvant organique.

La solubilité de l'eau dans le carbonate de propylène est relativement grande puisque la démixion n'a lieu que pour $X_{CP} = 0,70$. Les variations de certaines propriétés physiques de ces mélanges nous ont conduit à distinguer deux zones. Dans les milieux très riches en carbonate de propylène ($X_{CP} > 0,85$) l'eau se trouve principalement sous la forme de monomères. Ceux-ci sont liés à l'eau par pont d'hydrogène (48) ; cependant les interactions sont faibles puisque l'enthalpie de dissolution de l'eau dans le carbonate de propylène n'est que 7,8 kJ.mole^{-1}. A l'approche de la démixion ($0,70 < X_{CP} < 0,85$) les interactions eau-eau se trouvent renforcées ; nous pensons qu'il y a augmentation du degré d'auto-association de l'eau dissoute, ce qui tend à favoriser la formation de dimères et même d'agrégats plus importants.

CHAPITRE 2

LA SOLVATATION DANS LES MELANGES EAU-CARBONATE DE PROPYLENE

A l'état pur les deux cosolvants ont des propriétés solvatantes très différentes. Ainsi que nous l'avons vu, le carbonate de propylène solvate bien les molécules organiques et les gros anions polarisables. Les anions, accepteurs de liaisons hydrogène, sont par contre plus fortement liés à l'eau. C'est le cas également de certains cations monovalents tels que H^+, Ag^+, Li^+ et Na^+. La prévision de l'allure des variations des paramètres de transfert dans les milieux mixtes eau-carbonate de propylène est difficile, car le mélange des deux cosolvants présente un comportement très différent du comportement idéal.

Nous avons déterminé les coefficients d'activité de transfert, de l'eau (E) aux mélanges (S), de molécules (iode et ferrocène) et de quelques cations (ions alcalins et proton). Dans la discussion, nous utiliserons les résultats déjà obtenus au laboratoire pour les cations Ag^+ et Tl^+ (153). Les paramètres de transfert ioniques ont été calculés en adoptant l'hypothèse de STREHLOW.

2.1. Détermination des coefficients d'activité de transfert

2.1.1. *Molécules d'iode et de ferrocène*

La préparation des solutions saturées d'iode et de ferrocène dans les mélanges eau-carbonate de propylène à 25°C ainsi que la détermination du titre en soluté sont décrites dans l'annexe III. Les activités des solutés ont été supposées égales aux concentrations (molarités). Dans le tableau XXVIII figurent ces dernières valeurs ainsi que celles des coefficients

TABLEAU XXVIII

Solubilité de l'iode et du ferrocène dans les mélanges eau-carbonate de propylène.
Coefficients d'activité de transfert de ces molécules, de l'eau aux mélanges.

Fraction molaire en carbonate de propylène : X	Solubilité de l'iode (molarité)	Solubilité du ferrocène (molarité)	$p^{E}{}_{T}{}^{S}(I_2)$	$p^{E}{}_{T}{}^{S}(Fc)$
0	$1,3.10^{-3} \pm 0,1.10^{-3}$	$3,4.10^{-5} \pm 0,2\ 10^{-5}$		
0,0025	$1,4.10^{-3}$ "	$4,0.10^{-5}$ "	0,0	$0,0_5$
0,0100	$1,7.10^{-3}$ "	$5,5.10^{-5}$ "	0,1	0,2
0,0307	$2,8.10^{-3}$ "		0,3	0,6
0,700	$1,88.10^{-1} \pm 0,03.10^{-1}$	$0,88.10^{-1} \pm 0,02\ 10^{-1}$	$2,1_5$	3,4
0,800	$1,98.10^{-1}$ "	$1,20.10^{-1}$ "	2,2	$3,5_5$
0,900	$2,00.10^{-1}$ "	$1,26.10^{-1}$ "	2,2	$3,5_5$
0,950	$1,99.10^{-1}$ "	$1,31.10^{-1}$ "	2,2	3,6
1	$1,92.10^{-1}$ "	$1,49.10^{-1}$ "	2,2	$3,6_5$

d'activité de transfert calculées à partir de la relation :

$$p^{E}\Gamma^{S}_{(s)} = \log \frac{E_{a(s)}}{S_{a(s)}} \# \log \frac{E_{C(s)}}{S_{C(s)}}$$

Les variations de $p^{E}\Gamma^{S}(I_2)$ et de $p^{E}\Gamma^{S}(Fc)$ en fonction de X, fraction molaire en carbonate de propylène dans les mélanges, sont représentées sur la figure 33.

2.1.2. *Solvatation des cations*

a) cations argent(I) et thallium(I)

Les coefficients d'activité de transfert des cations Ag^+ et Tl^+ ont été déterminés par D. MORIN-BOZEC (153), après mesure des potentiels normaux apparents des systèmes $M_{\downarrow}/M^+$ par rapport à celui du ferrocène, en milieu de force ionique 0,1M (tableau XXIX).

Sur la figure 34 sont représentées les variations de $p^{E}\Gamma^{S}(Ag^+)$ et de $p^{E}\Gamma^{S}(Tl^+)$ en fonction de la fraction molaire en solvant organique.

b) solvatation du proton dans les mélanges riches en eau

Bien que l'électrode à hydrogène semble fonctionner de façon réversible dans les milieux riches en carbonate de propylène ($0,7 < X < 0,95$), nous n'avons pas été en mesure d'étudier la solvatation du proton dans ces mélanges ; en effet, nous ne disposons pas d'acide fort dans ces milieux. Dans l'eau pure et dans les mélanges riches en eau, le potentiel normal apparent du système H_2/H^+ (force ionique 0,1M) a été mesuré par rapport à l'électrode de référence constituée par la demi-pile :

$Ag/AgClO_4$ 0,01M, Et_4NClO_4 0,1M

L'acide méthanesulfonique a été utilisé pour ce travail. Dans chacun des milieux considérés, la différence $E'^{o}(Ag) - E'^{o}(Fc)$ est connue (tableau XXIX). Les valeurs de $E'^{o}(H)$ ainsi ramenées au potentiel normal apparent du ferrocène, permettent de calculer les coefficients d'activité de transfert du proton, de l'eau aux milieux mixtes (tableau XXX), dans le cadre de l'hypothèse de STREHLOW.

TABLEAU XXIX

Potentiels normaux apparents (en volt) des systèmes Ag/Ag^+ et Tl/Tl^+ dans les mélanges eau-carbonate de propylène (référence : couple ferrocène-ferricinium; force ionique : 0,1M). Coefficients d'activité de transfert des cations Ag^+ et Tl^+ de l'eau aux mélanges.

Fraction molaire en C.P	$^{S}E^{o'}(Ag)$	$^{S}E^{o'}(Tl)$	$p^{E}\Gamma^{S}(Ag^+)$	$p^{E}\Gamma^{S}(Tl^+)$
0	0,407	- 0,728		
0,0025	0,358	- 0,757	0,8	0,5
0,005	0,350	- 0,772	1,0	0,8
0,010	0,340	- 0,793	1,1	1,1
0,020	0,330	- 0,798	1,3	1,2
0,025		- 0,800		1,2
0,0307	0,323	- 0,800	1,4	1,2
0,700	0,338	- 0,791	1,2	1,1
0,800	0,392	- 0,801	$0,2_5$	1,2
0,850	0,402	- 0,796	0,1	1,1
0,900	0,429	- 0,792	- 0,4	1,1
0,925	0,441	- 0,788	- 0,6	1,0
0,950	0,455	- 0,784	- 0,8	1,0
0,975	0,469	- 0,779	$- 1,0_5$	0,9
1	0,501	- 0,767	- 1,6	0,7

TABLEAU XXX

Potentiel normal apparent du système H_2/H^+ dans les mélanges riches en eau. Coefficient d'activité de transfert du proton de l'eau à ces mélanges.

X_{CP}	$S_E'^o(H^+)$ (volt)	$p^E\Gamma^S(H^+)$
0	- 0,393	
0,0025	- 0,443	0,85
0,005	- 0,454	1,0
0,010	- 0,467	1,2
0,020	- 0,474	1,4
0,0307	- 0,482	1,5

La figure 35 illustre les variations de $p^E\Gamma^S(H^+)$ en fonction de la composition des mélanges riches en eau.

c) solvatation des cations alcalins

Dans un travail (141) concernant la solvatation des cations alcalins dans le carbonate de propylène pur, nous avons montré que la mesure des potentiels de demi-vague de réduction polarographique de ces cations permet une évaluation de leur coefficient d'activité de transfert en très bon accord avec la valeur obtenue à partir des potentiels normaux. Pour les cations dont la réduction polarographique est réversible, on peut en effet considérer que la relation suivante est vérifiée :

$$E_E^{1/2} - S_E^{1/2} = E_E'^o - S_E'^o$$

Les potentiels étant comparés au même état standard.

Dans les solvants purs et dans leurs mélanges, les potentiels de demi-vague de réduction polarographique des ions alcalins ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence $Ag_{\downarrow}/Ag^+$ 0,01 M, puis rapportés au potentiel normal apparent du ferrocène (tableau XXXI). Les coefficients

TABLEAU XXXI

Potentiels de demi-vague de réduction polarographique (en volt) des cations alcalins dans les mélanges eau-carbonate de propylène (référence couple ferrocène-ferricinium)

Fraction molaire en C.P	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
0	- 2,474	- 2,245	- 2,276	- 2,271	- 2,243
0,0025		- 2,297	- 2,324	- 2,317	- 2,292
0,005		- 2,306	- 2,333	- 2,334	- 2,298
0,010	- 2,534	- 2,318	- 2,342	- 2,340	- 2,308
0,020	- 2,550	- 2,328	- 2,348	- 2,346	- 2,326
0,0307	- 2,552	- 2,329	- 2,361	- 2,352	- 2,330
0,700	- 2,501	- 2,279	- 2,351	- 2,362	- 2,350
0,800	- 2,437	- 2,242	- 2,316	- 2,332	- 2,317
0,850	- 2,438	- 2,242	- 2,319	- 2,332	- 2,321
0,900	- 2,423	- 2,219	- 2,317	- 2,336	- 2,325
0,925	- 2,404	- 2,217	- 2,312	- 2,331	- 2,323
0,950	- 2,377	- 2,213	- 2,312	- 2,330	- 2,323
0,975	- 2,352	- 2,211	- 2,313	- 2,330	- 2,331
1	- 2,349	- 2,200	- 2,323	- 2,340	- 2,334

TABLEAU XXXII

Coefficients d'activité de transfert ($p^{E}\Gamma^{CP}(M^{+})$)des cations alcalins, de l'eau aux mélanges eau-carbonate de propylène.

Fraction molaire en CP	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
0,0025		0,9	0,8	0,8	0,8
0,050		1,0	1,0	1,1	0,9
0,010	1,0	$1,2_5$	1,1	1,2	1,1
0,020	1,3	1,4	1,2	1,3	1,4
0,0307	1,3	1,4	1,4	1,4	1,5
0,700	$0,4_5$	0,6	1,3	$1,5_5$	1,8
0,800	- 0,6	$- 0,0_5$	0,7	1,0	$1,2_5$
0,850	- 0,6	$- 0,0_5$	0,7	1,0	1,3
0,900	- 0,9	$- 0,4_5$	0,7	1,1	1,4
0,925	- 1,2	- 0,5	0,6	1,0	$1,3_5$
0,950	$- 1,6_5$	$- 0,5_5$	0,6	1,0	$1,3_5$
0,975	- 2,1	- 0,6	0,6	1,0	1,5
1	- 2,1	- 0,8	0,8	1,2	$1,5_5$

d'activité de transfert des ions alcalins sont rassemblés dans le tableau XXXII. Les variations de $p^{E}\Gamma^{S}(M^{+})$ sont représentées sur les figures 34 et 35.

2.2. Discussion des résultats

2.2.1. *Milieux riches en eau*

L'examen des propriétés physiques de ces mélanges montre que les écarts qu'ils présentent par rapport à l'idéalité sont importants ; nous avons été amené à conclure que l'addition de la molécule fortement polaire de carbonate de propylène détruit la structure liée de l'eau.

a) solvatation des molécules d'iode et de ferrocène

La solubilité de ces molécules augmente lors de l'addition de carbonate de propylène à l'eau (tableau XXVIII et figure 33). D'autres solvants organiques tels l'éthanol, l'acétone, l'acétonitrile (11,12) et le diméthylsulfoxyde (55,57), accroissent également la solubilité de ces solutés. Dans le cas du ferrocène, l'effet du carbonate de propylène semble être plus important que celui des autres solvants organiques comme le montrent les valeurs suivantes :

Solvant	Fraction molaire du solvant organique.	$p^{E}\Gamma^{S}(Fc)$
acétone	0,033	0,45
acétonitrile	0,046	0,44
diméthylsulfoxyde	0,050	0,4
carbonate de propylène	0,030	0,6

L'iode est un "acide mou" (171) ; cette molécule se lie plus fortement à la "base molle", le carbonate de propylène, qu'à l'eau qui est une "base dure". Dans ces milieux mixtes, il y a incontestablement solvatation préférentielle des solutés moléculaires par le carbonate de propylène.

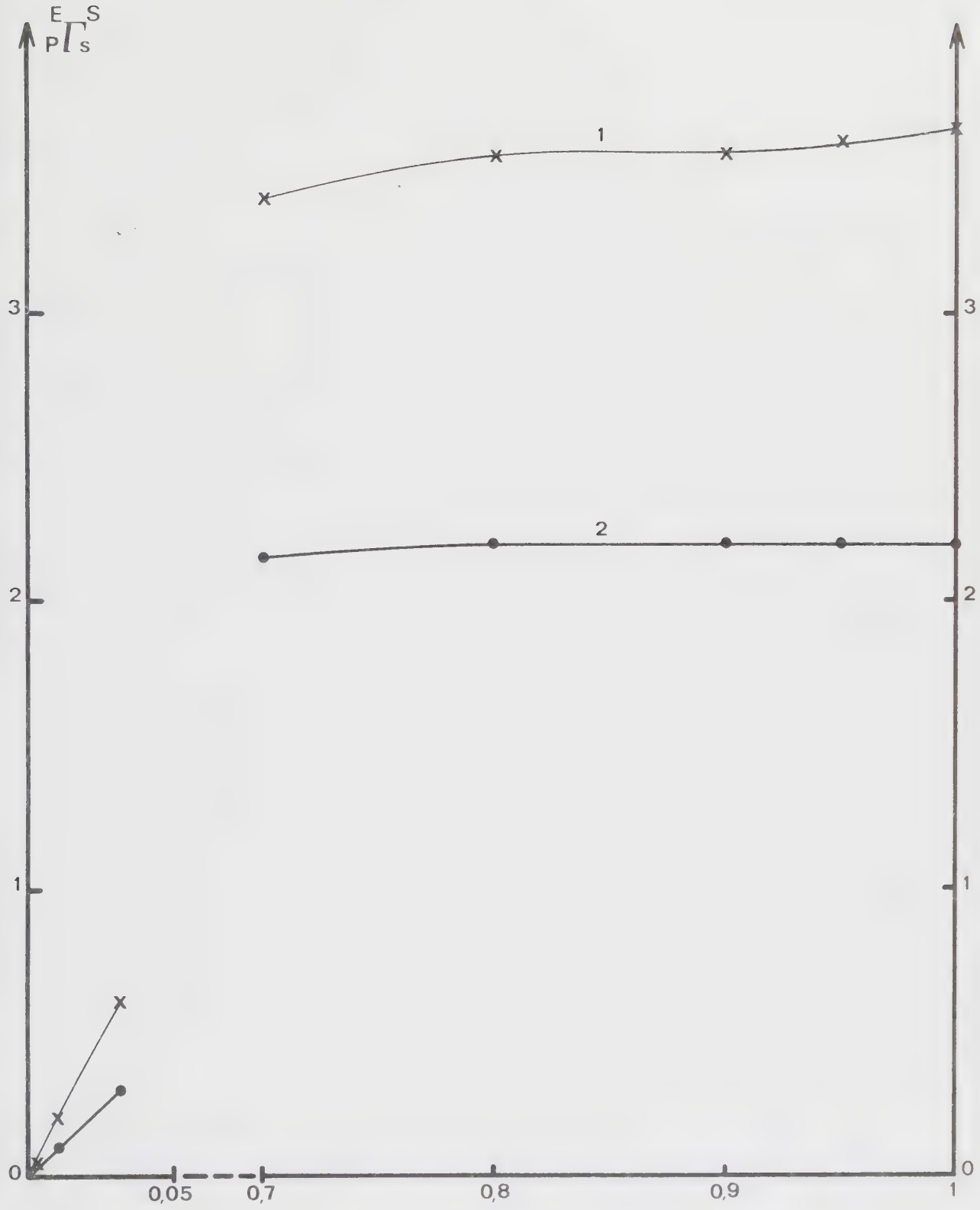


Figure 33 - Coefficients d'activité de transfert de molécules, de l'eau aux mélanges eau-carbonate de propylène.

Courbe 1 : ferrocène

Courbe 2 : iode

b) solvatation des cations

Les cations sont plus solvatés dans les mélanges eau-carbonate de propylène que dans l'eau pure. La variation des coefficients d'activité de transfert est importante, dès les premières additions du solvant organique ($0 < X < 0,01$). La nature du cation ne semble pas être un facteur déterminant ; en effet le proton comme les cations argent(I), thallium(I) et alcalins ont des comportements semblables.

L'addition à l'eau de faibles quantités de diméthylsulfoxyde ($X_{DMSO} < 0,1$) a un effet totalement différent. Dans ce cas, les logarithmes des coefficients d'activité de transfert des ions Ag^+ et Tl^+ sont nuls (144) ; les ions alcalins sont moins solvatés dans ces milieux que dans l'eau pure (57). Nous pensons que dans ces mélanges très riches en eau, les cations sont solvatés par les molécules d'eau dont le degré d'association est modifié par l'introduction du solvant organique. C'est ainsi que l'addition du diméthylsulfoxyde renforce les liaisons entre les molécules d'eau elles-mêmes, alors que le carbonate de propylène, détruisant la structure liée de l'eau, augmente le nombre de molécules d'eau libres et favorise la solvatation des cations.

2.2.2. Milieux riches en carbonate de propylène ($0,7 < X < 1$)

a) solvatation des molécules d'iode et de ferrocène

Comme dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde (55,57) et eau-acétonitrile (11,12), les coefficients d'activité de transfert de l'iode et du ferrocène sont pratiquement constants dans ces milieux riches en solvant organique (figure 33). Même à l'approche de la démixion, il n'y a pas de variation importante de la solubilité de ces molécules qui sont vraisemblablement liées au carbonate de propylène. L'introduction de l'eau, dont les interactions avec le carbonate de propylène sont faibles, n'influe pas sur la solvatation de ces molécules par le solvant organique.

b) solvatation des cations

L'examen des variations des coefficients d'activité de transfert des cations, de l'eau aux mélanges riches en carbonate de propylène met en évidence deux faits (figures 34 et 35) :

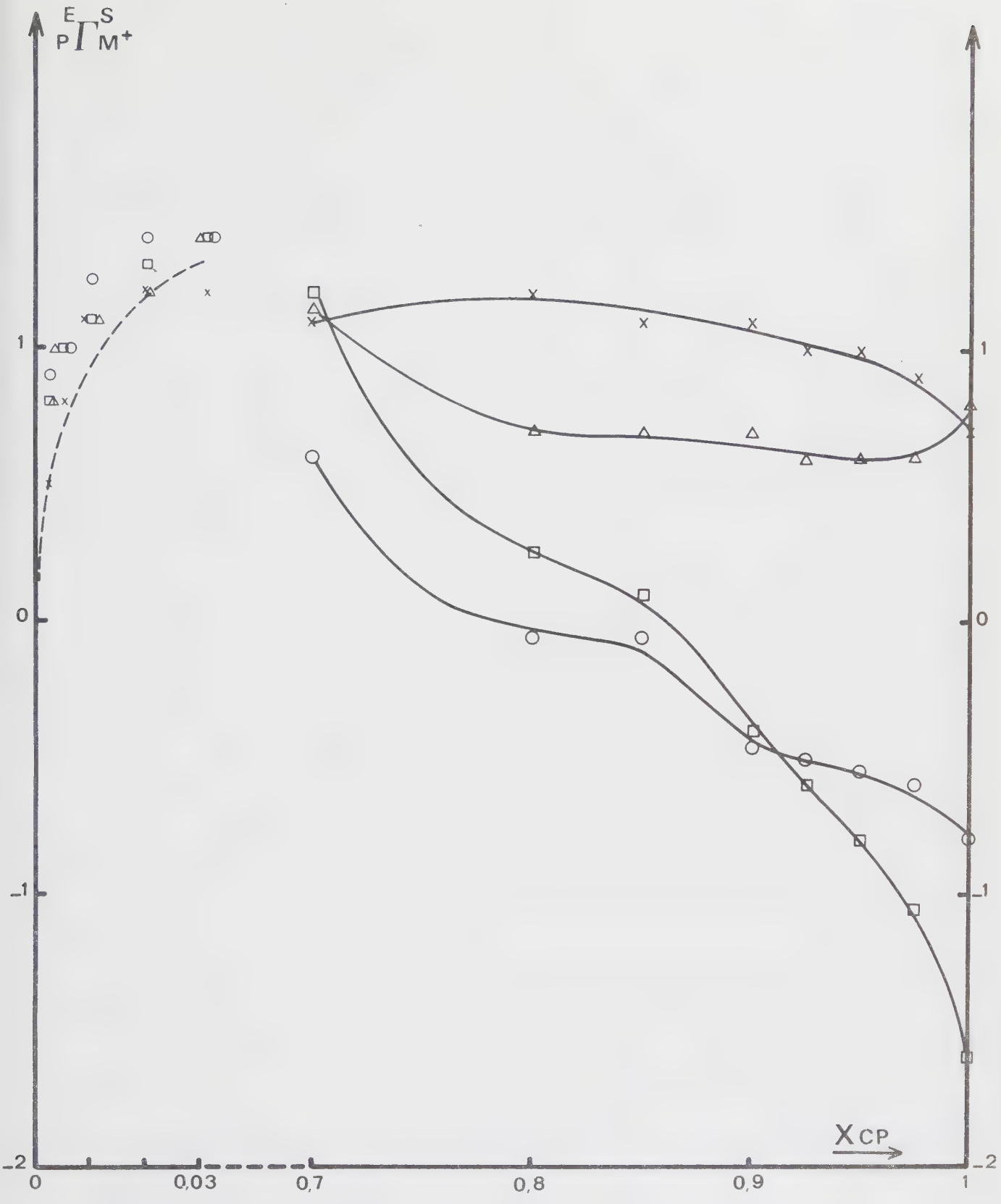


Figure 34 - Coefficients d'activité de transfert de quelques cations, de l'eau aux mélanges eau-carbonate de propylène

□ Ag^+ ○ Na^+ × Tl^+ △ K^+

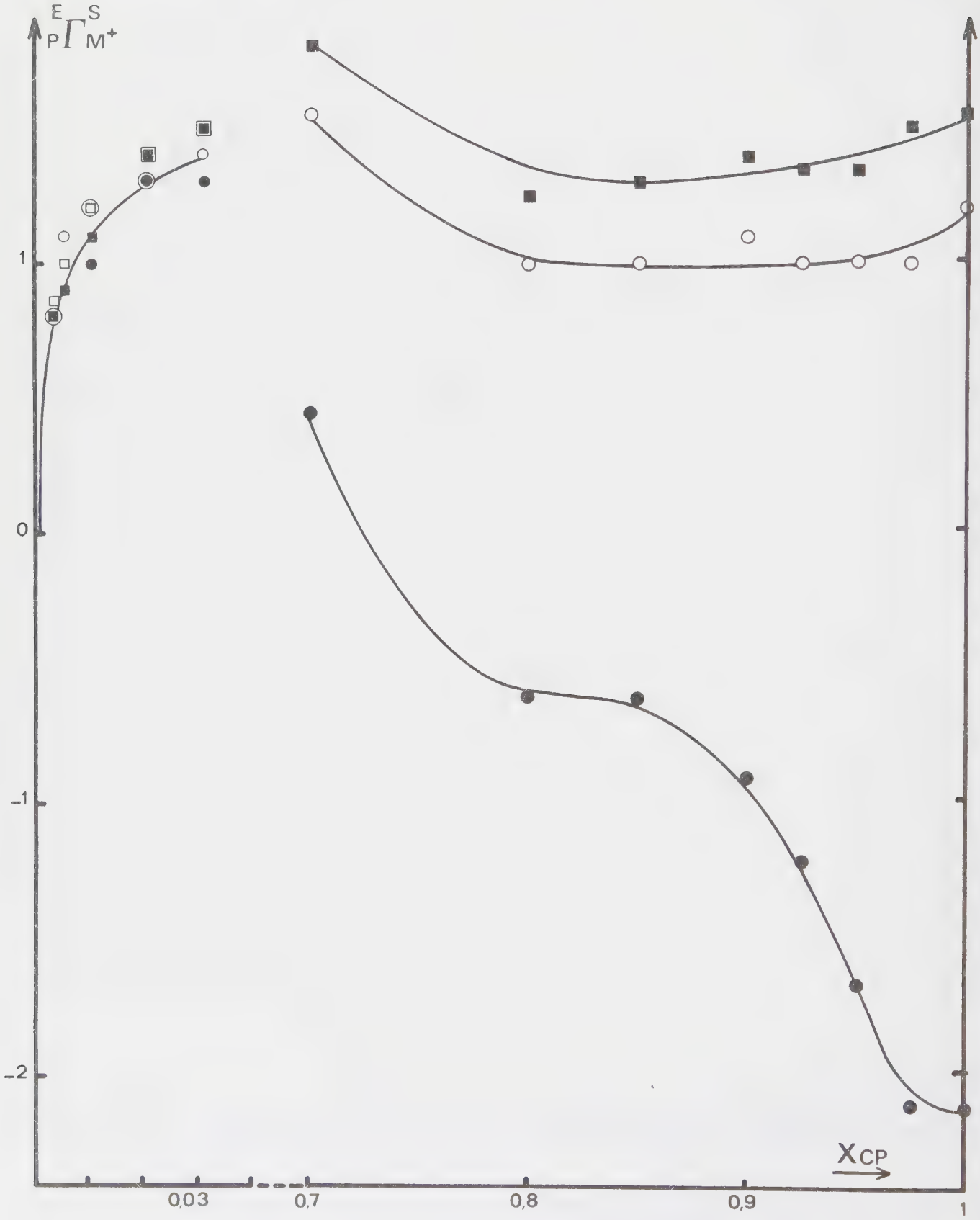


Figure 35 - Coefficients d'activité de transfert de quelques cations de l'eau aux mélanges eau-carbonate de propylène

● Li^+ ■ Cs^+ ○ Rb^+ □ H^+

- Les cations peuvent être classés en deux catégories : d'une part les ions Li^+, Na^+ et Ag^+ qui sont plus fortement solvatés par l'eau que par le solvant organique et d'autre part les cations K^+, Rb^+, Cs^+ et Tl^+, qui, à l'inverse, sont plus solvatés par le solvant aprotonique et les mélanges hydroorganiques que par l'eau. Les coefficients d'activité de transfert de ces ions sont pratiquement constants, sauf au voisinage de la démixion, alors que dans les cas de Li^+, Na^+ et Ag^+ l'enthalpie libre de transfert varie de façon importante.

- L'évolution des coefficients d'activité de transfert des cations étudiés montre qu'il existe deux catégories de mélanges dans cette zone : l'une correspondant aux milieux très riches en carbonate de propylène ($0,8 < X < 1$), l'autre au voisinage de la démixion ($0,7 < X < 0,8$) ;ceci est en accord avec les conclusions tirées de l'analyse des propriétés physiques des mélanges riches en carbonate de propylène.

Les valeurs d'enthalpies libres de transfert des cations K^+, Rb^+, Cs^+ et Tl^+ de l'eau aux mélanges riches en carbonate de propylène, sont faibles ; leur signe peut dépendre de l'hypothèse extrathermodynamique choisie. Dans le cadre de l'hypothèse de STREHLOW, il faut admettre que ces cations sont plus fortement solvatés dans le carbonate de propylène et dans les mélanges que dans l'eau pure. Quoiqu'il en soit, il est compréhensible que les coefficients d'activité de transfert soient peu sensibles aux modifications de la composition des mélanges ; en effet, au carbonate de propylène, constituant majoritaire du milieu, on ajoute de l'eau dont l'affinité à l'égard de ces cations est plus faible ou tout au moins voisine.

Les cations Ag^+, Na^+ et Li^+ sont beaucoup moins fortement solvatés par le carbonate de propylène que par l'eau. D.R. COGLEY et coll. (46,47) ont mis en évidence les fortes interactions existant au sein du carbonate de propylène entre les ions Li^+, Na^+ et l'eau. Dans les milieux très riches en solvant organique, ces cations tendent à se lier préférentiellement à l'eau. Nous pensons que dans les mélanges dont la fraction molaire en solvant aprotonique est voisine de 0,8 ou inférieure à cette valeur, les cations Li^+, Na^+ et Ag^+ sont entourés exclusivement de molécules d'eau : les variations de $p^{E}\Gamma^{S}(M^+)$ sont dues alors aux modifications des interactions eau-eau à l'approche de la démixion.

Les deux mélanges correspondant à $X_{CP} = 0,0307$ (S) et $X_{CP} = 0,700$ (S') sont pratiquement identiques aux deux phases en équilibre lors de la démixion. Les enthalpies libres de transfert des espèces du milieu S au milieu S' sont plus faibles que les quantités correspondant au transfert de l'eau au carbonate de propylène pur. Ainsi les coefficients d'activité de transfert des molécules d'iode et de ferrocène sont :

$$p^{S}\Gamma^{S'}(I_2) = 1,8_5 \qquad p^{S}\Gamma^{S'}(Fc) = 2,8$$

au lieu de

$$p^{E}\Gamma^{CP}(I_2) = 2,2 \qquad p^{E}\Gamma^{CP}(Fc) = 3,6_5$$

Les résultats de D. MORIN-BOZEC (153) montrent que le comportement des anions est comparable à celui des molécules. Nous avons déterminé les produits de solubilité du chlorure d'argent dans les mélanges S et S' :

$$\overset{S}{p}K_s = 9,6 \text{ et } \overset{S'}{p}K_s = 13,6$$

Cette dernière valeur est voisine de celle qui est obtenue, par extrapolation, à partir des résultats de J.N. BUTLER et coll. (30) dans les mélanges plus riches en solvant aprotonique ($\overset{S'}{p}K_s = 13,0$). On en déduit :

$$p^{E}\Gamma^{S}(Cl^-) = -1,5 \qquad p^{E}\Gamma^{S'}(Cl^-) = -5,3$$

soit

$$p^{S}\Gamma^{S'}(Cl^-) = -3,8 \text{ au lieu de } p^{E}\Gamma^{CP}(Cl^-) = -8,6$$

Dans le cas des cations également les modifications sont importantes (figures 34 et 35). En effet, pour tous les cations considérés, les logarithmes des coefficients d'activité de transfert de la phase S à la phase S' sont pratiquement nuls, alors que le transfert de ces ions de l'eau au carbonate de propylène s'accompagne, pour certains d'entre eux, d'une grande variation de l'enthalpie libre de solvatation.

2.3. Conclusion

La mesure des coefficients d'activité de transfert des molécules d'iode et de ferrocène montre que dans les mélanges eau-carbonate de propylène, ces solutés moléculaires sont préférentiellement liés au solvant organique.

Dans les milieux riches en eau les divers cations monovalents se comportent tous de la même manière ; l'addition de carbonate de propylène à l'eau augmente le pouvoir solvatant du milieu à leur égard par destruction de la structure liée de l'eau.

La nature du cation a plus d'influence sur les phénomènes de solvatation dans les mélanges riches en carbonate de propylène. Les cations K^+, Rb^+, Cs^+ et Tl^+ sont plus solvatés par le carbonate de propylène et l'addition d'eau au milieu ne modifie pas sensiblement les coefficients d'activité de transfert. Par contre, les cations Li^+, Na^+ et Ag^+, dont l'affinité pour l'eau est importante, sont sensibles aux variations de la composition du milieu. Dans ces cas, les résultats relatifs à la solvatation nous conduisent à distinguer deux catégories de mélanges eau-carbonate de propylène riches en solvant organique : les milieux de forte concentration en carbonate de propylène ($0,8 < X < 1$), et les mélanges proches de la démixion ($0,7 < X < 0,8$). Ces conclusions sont donc en bon accord avec celles déduites de l'examen des propriétés physiques de ces milieux.

Les deux phases qui se séparent lors de la démixion correspondent aux deux milieux qui sont en équilibre lorsque l'on réalise l'extraction, par le carbonate de propylène, d'un composé dissous dans l'eau. Les grandeurs thermodynamiques caractérisant les phénomènes de partage sont les enthalpies libres de transfert des solutés de l'une à l'autre de ces deux phases. Nos résultats font bien apparaître les différences importantes existant entre les propriétés de ces milieux saturés et celles des solvants purs. La prévision des résultats d'extraction à partir des données de solvatation dans les solvants purs ne peut que conduire à des conclusions erronées. Nos mesures indiquent que l'iode et le ferrocène et vraisemblablement de nombreuses molécules seront presque quantitativement extraits de l'eau par le carbonate de propylène. Les concentrations des cations monovalents seront du même ordre de grandeur dans les deux phases en équilibre. Au contraire les anions accepteurs de liaisons hydrogène resteront dans la phase riche en eau. Ces résultats, quoique fragmentaires, montrent l'intérêt présenté par l'utilisation du carbonate de propylène en extraction.

CONCLUSION GENERALE

Liquide entre - 50 et 240°C, peu toxique, le carbonate de propylène possède un moment dipolaire et une constante diélectrique qui en font un solvant dissociant intéressant. Stable chimiquement, résistant également à l'oxydation et à la réduction, le carbonate de propylène est particulièrement adapté aux études électrochimiques.

Nous avons pu mesurer dans ce solvant les potentiels normaux de systèmes oxydo-réducteurs simples (iodure/iode et divers couples métal/cation).

A la suite de ces études il nous a été possible de déterminer les constantes de stabilité de quelques complexes par des méthodes potentiométriques. Les espèces I_3^- et I_5^- sont stables dans le carbonate de propylène. Les halogénures d'argent y sont très insolubles, un peu moins cependant que dans le nitrométhane. En présence d'un excès d'ion X^- les précipités se redissolvent par formation de complexes anioniques.

Ces déterminations de potentiels normaux et de constantes de stabilité de complexes nous ont permis de calculer les coefficients d'activité de transfert de cations et d'anions, de l'eau au carbonate de propylène. Bien que le choix de l'hypothèse extrathermodynamique influe sur le signe des enthalpies libres de transfert de certains cations, nous avons pu établir que les ions lithium, sodium, argent(I), ainsi que le proton, sont plus fortement solvatés par l'eau. Les anions halogénure sont également moins solvatés par le carbonate de propylène qui n'est pas donneur de liaison hydrogène. Cette propriété est la cause de la grande stabilité des halogénures d'argent et de la dissociation imparfaite des halogénures alcalins dans le solvant. Au contraire, les anions complexes de l'argent ($AgCl_2^-$, $AgSCN_3^{2-}$, $Ag_3I_4^-$) ainsi que les ions tétraphénylborate et perchlorate sont bien solvatés par le carbonate de propylène qui est fortement polaire.

Le comportement des acides et des bases dans le solvant aprotonique nous semble très bien illustrer le rôle important de la solvatation sur les réactions chimiques. Le proton ainsi que certains anions n'étant que faiblement solvatés par le carbonate de propylène, des acides, forts dans l'eau, n'y sont

pas dissociés. L'existence de phénomènes d'homoconjugaison est également une conséquence de la faible affinité du carbonate de propylène à l'égard des espèces ioniques. Ces phénomènes rendent difficile l'exploitation des courbes de titrage acide-base pour établir une échelle d'acidité dans le solvant ; nous avons cependant classé quelques couples HB^+/B et HA/A^- en utilisant les potentiels de demi-neutralisation. Parmi les acides que nous avons étudiés, seul HPF_6 est totalement dissocié dans le carbonate de propylène anhydre. L'électrode à hydrogène n'étant pas indicatrice de l'activité du proton dans les milieux très acides, il n'est pas possible de mesurer directement le coefficient d'activité de transfert du proton de l'eau au carbonate de propylène. Nous avons pu atteindre dans le solvant anhydre des niveaux d'acidité élevés ($H_o \sim -5$), moins élevés toutefois que ceux obtenus dans le nitrométhane.

Outre son pouvoir dissociant, la caractéristique essentielle du carbonate de propylène est son faible pouvoir solvatant vis-à-vis de nombreuses espèces ioniques. Ce solvant est par conséquent très voisin du nitrométhane mais présente l'avantage d'une plus grande stabilité en milieux acide et oxydant.

Comme le laisse présager l'existence d'une zone de démixion, les mesures physiques que nous avons effectuées montrent que les mélanges eau-carbonate de propylène et particulièrement les mélanges riches en eau ($0 < X < 0,0306$) ont un comportement très différent du comportement idéal. La dilution du solvant organique dans l'eau s'accompagne d'une contraction de volume et d'une augmentation de la viscosité qui pourraient être attribuées à un renforcement de la structure de l'eau. Cependant, la considération de certaines caractéristiques physiques, notamment celle du signe de l'enthalpie de mélange, nous ont conduit au contraire à conclure à une destruction de la structure liée de l'eau par introduction de molécules volumineuses et fortement polaires de carbonate de propylène. Dans les milieux très riches en solvant organique, l'eau est dissoute à l'état de monomères ; nous pensons néanmoins qu'à l'approche de la démixion, les molécules d'eau tendent à se lier entre elles pour former des dimères et même des agrégats plus importants.

L'addition du solvant organique à l'eau favorise la solvatation des cations, indépendamment de leur nature. Par contre la composition de la phase riche en carbonate de propylène influe peu sur les enthalpies libres de transfert des cations Tl^+, K^+, Rb^+ et Cs^+ mais beaucoup sur celles des ions Li^+, Na^+ et Ag^+. L'analyse des variations des coefficients d'activité de

transfert de ces cations nous a conduit à distinguer deux catégories de mélanges riches en carbonate de propylène, distinction en accord avec les variations des propriétés physiques.

Notre étude des mélanges eau-carbonate de propylène met en évidence les relations existant entre la structure du milieu et la solvatation des espèces. Elle montre aussi le rôle considérable que peut jouer l'eau, en tant qu'impureté, dans le comportement de certains ions, le cation lithium par exemple ; nous avons tout lieu de penser que le phénomène est encore plus important dans le cas de la solvatation du proton.

A N N E X E I

DETERMINATION DES POTENTIELS NORMAUX APPARENTS DES SYSTEMES I^-/I_3^- ET I_3^-/I_2 DANS LE CARBONATE DE PROPYLENE.

Afin de déterminer $E'^{o}(I^-/I_3^-)$ et $E'^{o}(I_3^-/I_2)$, potentiels normaux apparents des systèmes oxydo-réducteurs I^-/I_3^- et I_3^-/I_2 à la force ionique 0,1 M nous avons vérifié, pour chacun de ces deux systèmes, que la loi de NERNST est suivie :

$$E_1 = E'^{o}(I^-/I_3^-) + \frac{0,059}{2} \log \frac{|I_3^-|}{|I^-|^3}$$

$$E_2 = E'^{o}(I_3^-/I_2) + \frac{0,059}{2} \log \frac{|I_2|^3}{|I_3^-|^2}$$

A cet effet nous avons utilisé deux méthodes potentiométriques :

- l'analyse des courbes de titrage de solutions d'iodure par l'iode et de solutions d'iode par l'iodure ;
- l'étude de la dilution de solutions équimoléculaires en chacun des constituants du couple oxydo-réducteur.

1. *Titrages potentiométriques de solutions d'iodure par de l'iode et de solutions d'iode par l'iodure de tétraéthylammonium*

Au cours du titrage d'une solution d'iodure par de l'iode, en supposant que la formation du complexe I_3^- est quantitative, le potentiel d'une électrode de platine plongeant dans la solution obéit à la relation

$$E_1 = E'^{o}(I^-/I_3^-) - 0,059 \log C_o + 0,030 \log \{(1-x)^3/x^2\}$$

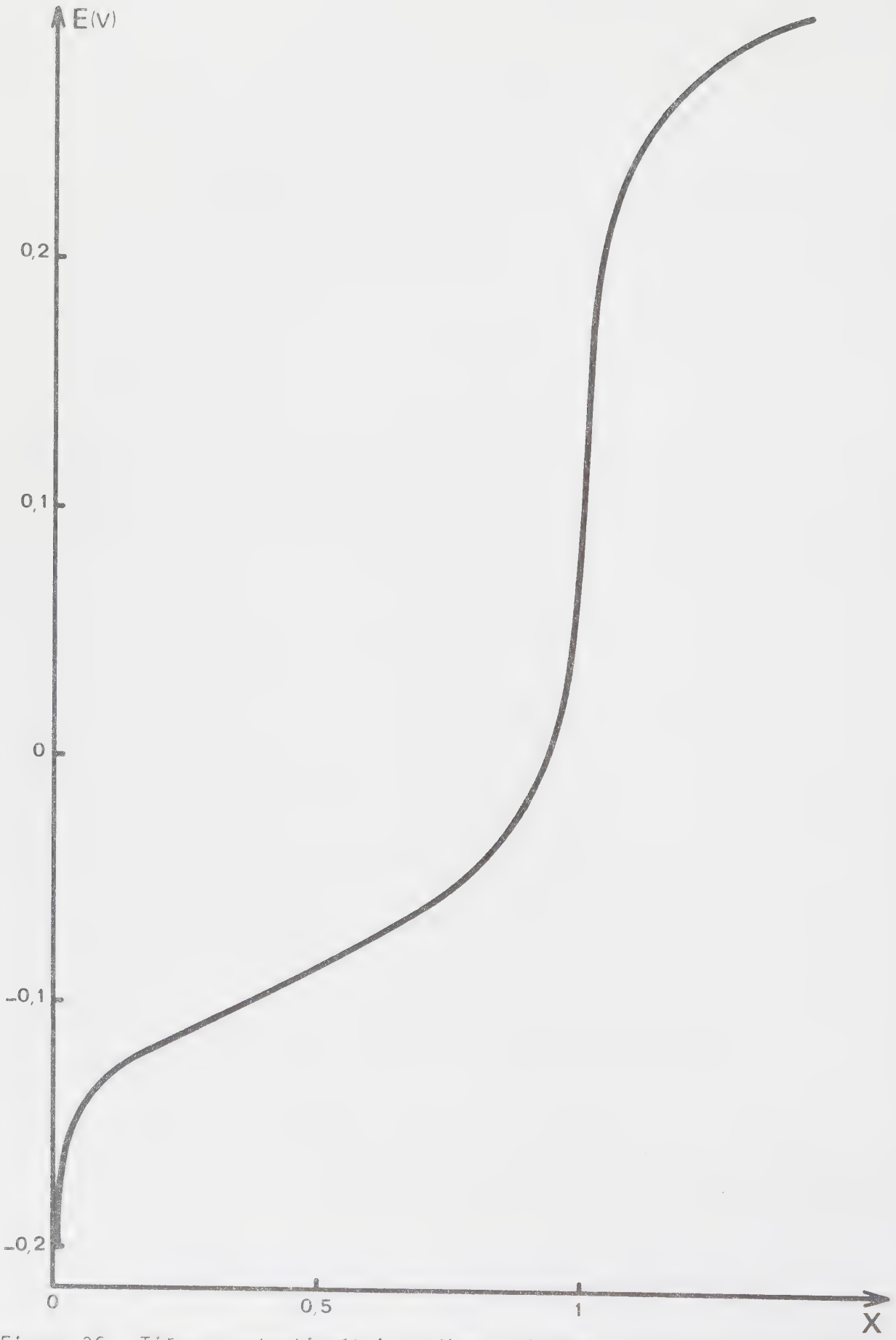


Figure 36 - Titrage potentiométrique d'une solution d'iodure de tétraéthylammonium (0,002 M) par de l'iode (0,05 M)
Electrode de platine poli ; Et_4NClO_4 0,1 M.

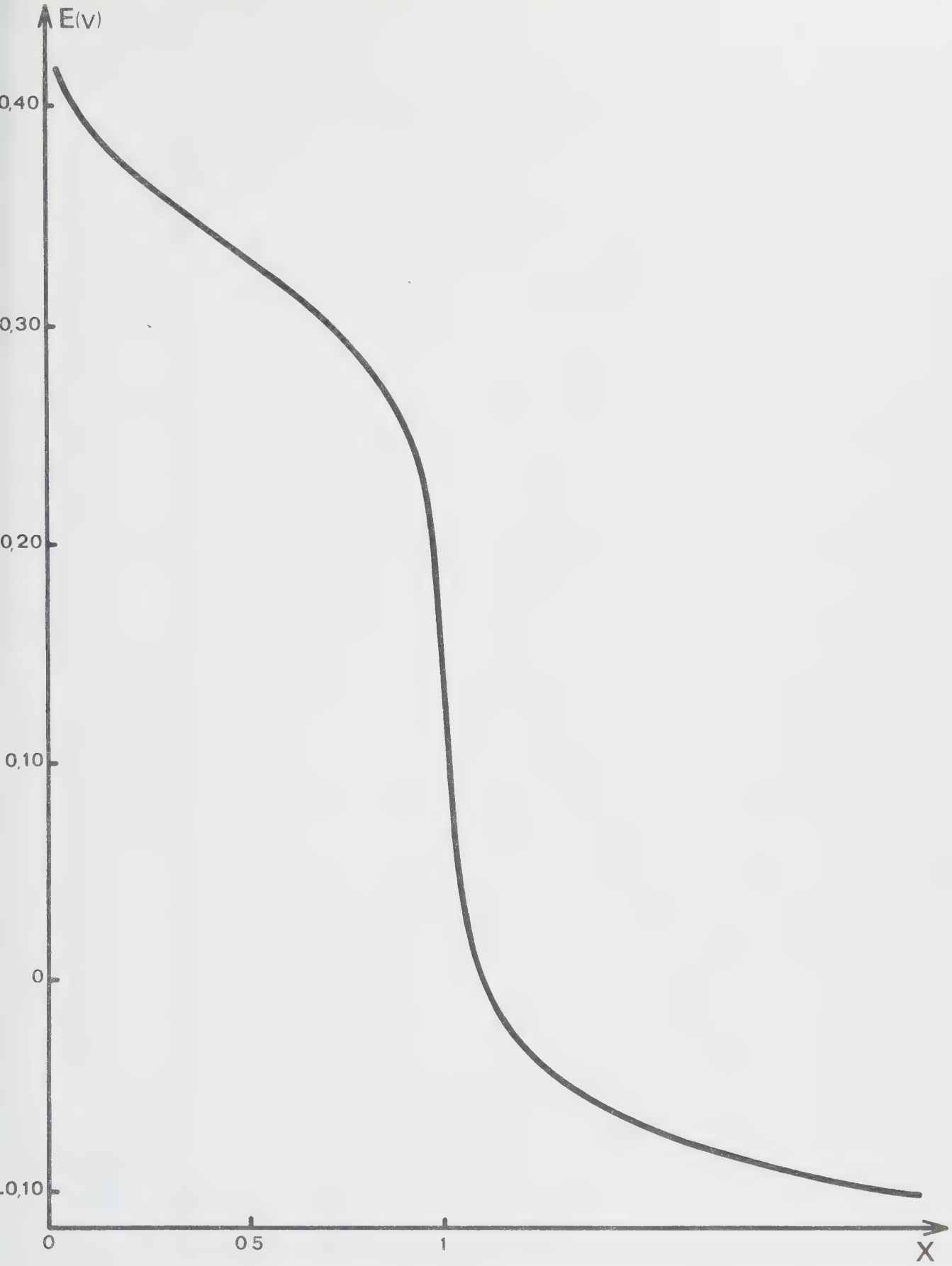


Figure 37 - Titrage potentiométrique d'une solution d'iode (0,002 M) par de l'iodure de tétraéthylammonium (0,05 M).
Electrode de platine poli. Et_4NClO_4 0,1 M.

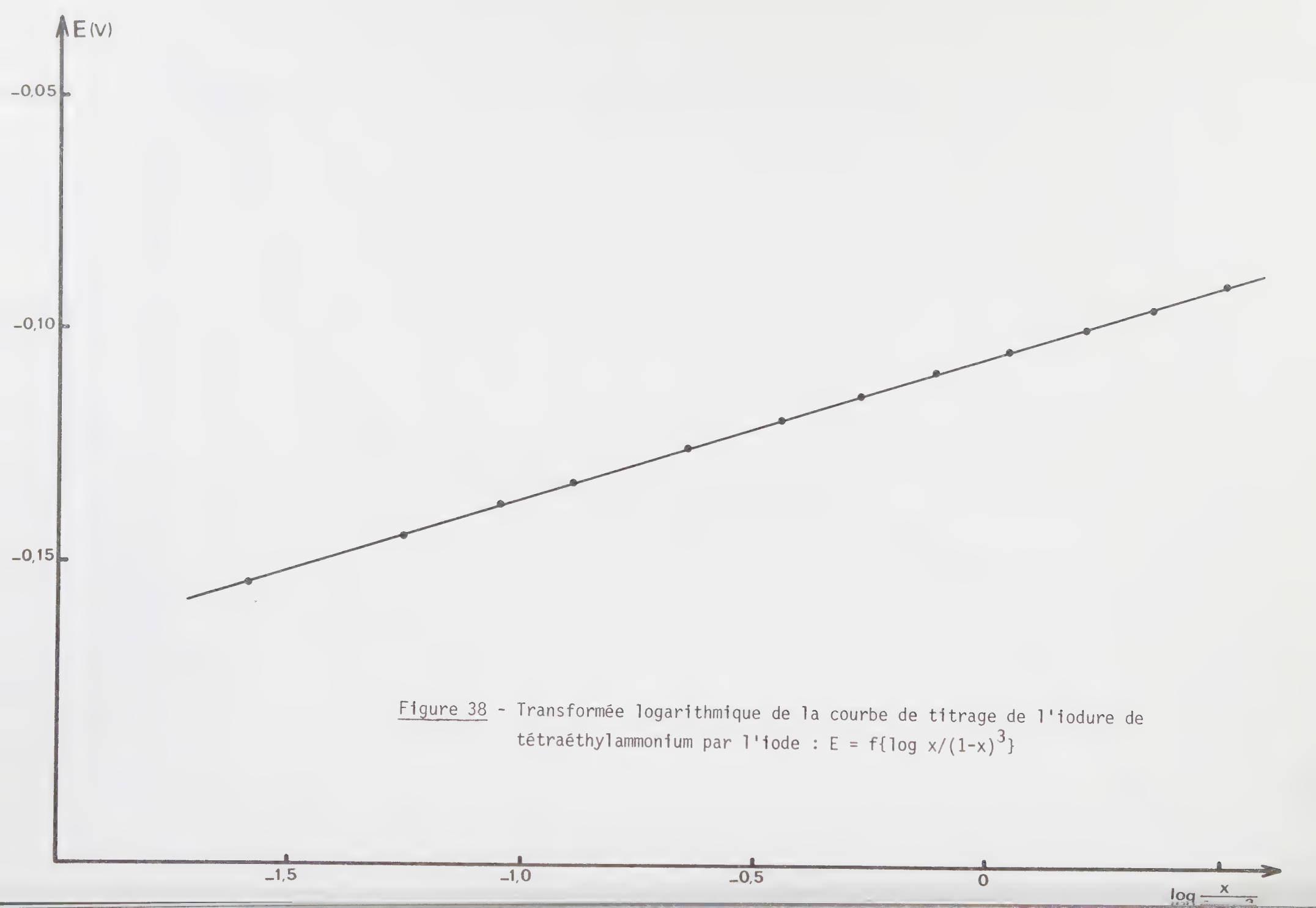


Figure 38 - Transformée logarithmique de la courbe de titrage de l'iodure de tétraéthylammonium par l'iode : $E = f\{\log x/(1-x)^3\}$

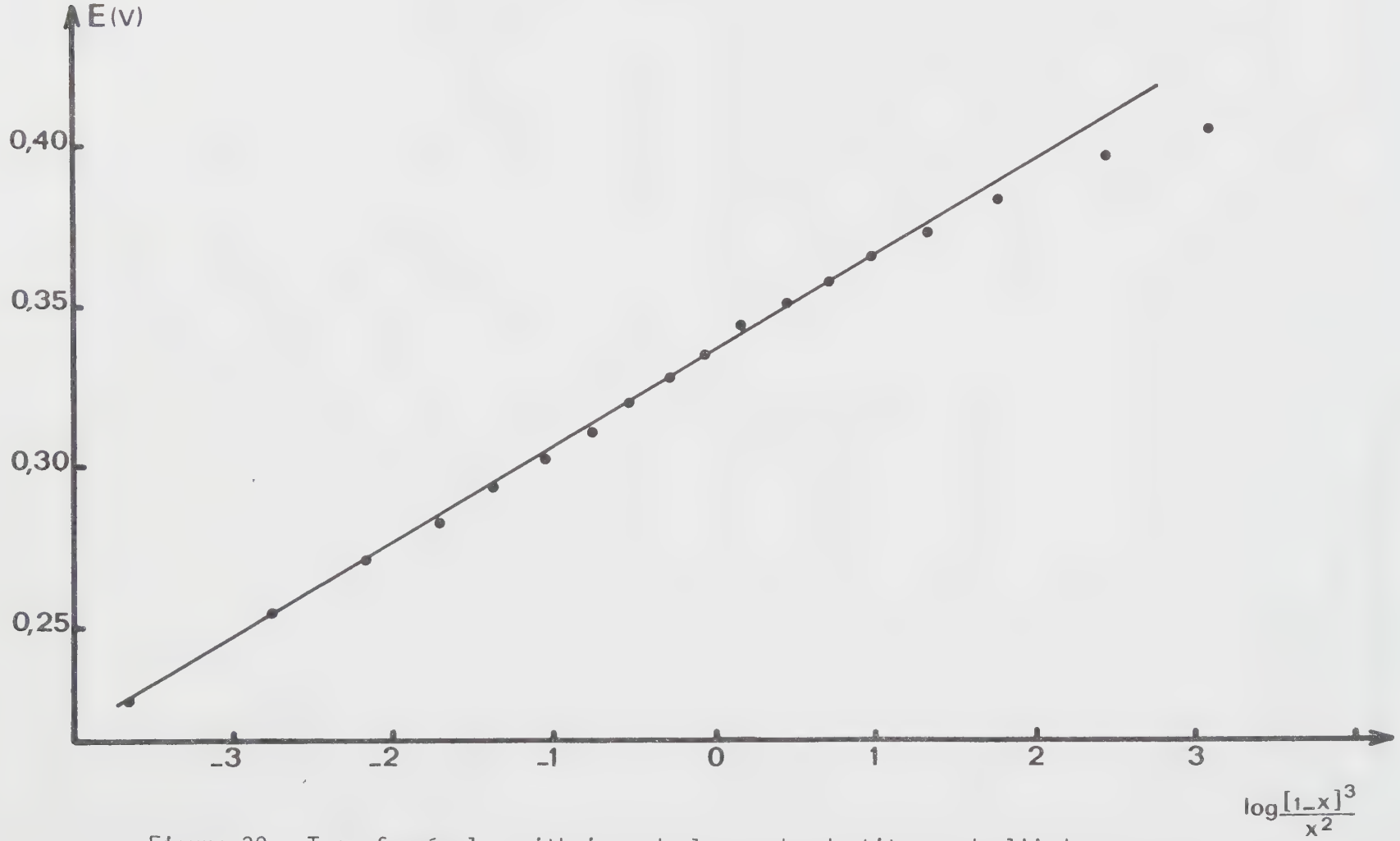


Figure 39 - Transformée logarithmique de la courbe de titrage de l'iode par l'iodure de tétraéthylammonium : $E = f\{\log(1-x)^3/x^2\}$

Les courbes de titrage expérimentales sont représentées sur les figures 36 et 37 ; leurs transformées logarithmiques

$$E_1 = f \log\{x/(1-x)^3\} \quad \text{figure 38}$$

$$E_2 = f \log\{(1-x)^3/x^2\} \quad \text{figure 39}$$

sont bien des droites de pente 0,030 V/log. L'extrapolation graphique permet d'obtenir les valeurs des potentiels normaux apparents :

$$E'^{\circ}(I^-/I_3^-) = -0{,}265 \text{ V et } E'^{\circ}(I_3^-/I_2) = 0{,}417 \text{ V}$$

Au début du titrage de l'iode par l'iodure ($1 < \log\{(1-x)^3/x^2\} < 3$) les points expérimentaux s'écartent de la droite théorique ; nous pensons que cet écart est dû à la formation du complexe I_5^-, la concentration de l'iode étant alors très supérieure à celle de l'ion triiodure.

2. Dilution de solutions équimoléculaires en chacun des constituants du couple oxydo-réducteur

Au point de demi-neutralisation d'une solution d'iodure de tétraéthylammonium par de l'iode, les espèces I^- et I_3^- sont présentes en solution à la même concentration C ; le potentiel d'une électrode inattaquable plongeant dans la solution est donné par la relation :

$$E_1 = E'^{\circ}(I^-/I_3^-) - 0{,}059 \log C$$

De même, lorsque le triiodure et l'iode sont en concentration égale, (demi-neutralisation d'une solution d'iode par de l'iodure), le potentiel de l'électrode indicatrice est :

$$E_2 = E'^{\circ}(I_3^-/I_2) + 0{,}030 \log C$$

Pour chacun des systèmes, nous avons fait varier C (entre 10^{-3} M et 5.10^{-2} M) par dilution d'une solution contenant les deux constituants du couple à une même concentration connue. Les variations de E_1 et de E_2 en fonction de log C sont représentées sur les figures 40 et 41.

E_1 varie bien linéairement en fonction de log C (figure 40) ; la pente expérimentale est de 0,059 V/log, en bon accord avec la théorie. A ces concentrations, la dilution n'affecte donc pas sensiblement l'équilibre de dissociation de I_3^-. Par extrapolation à C = 1 M on déduit :

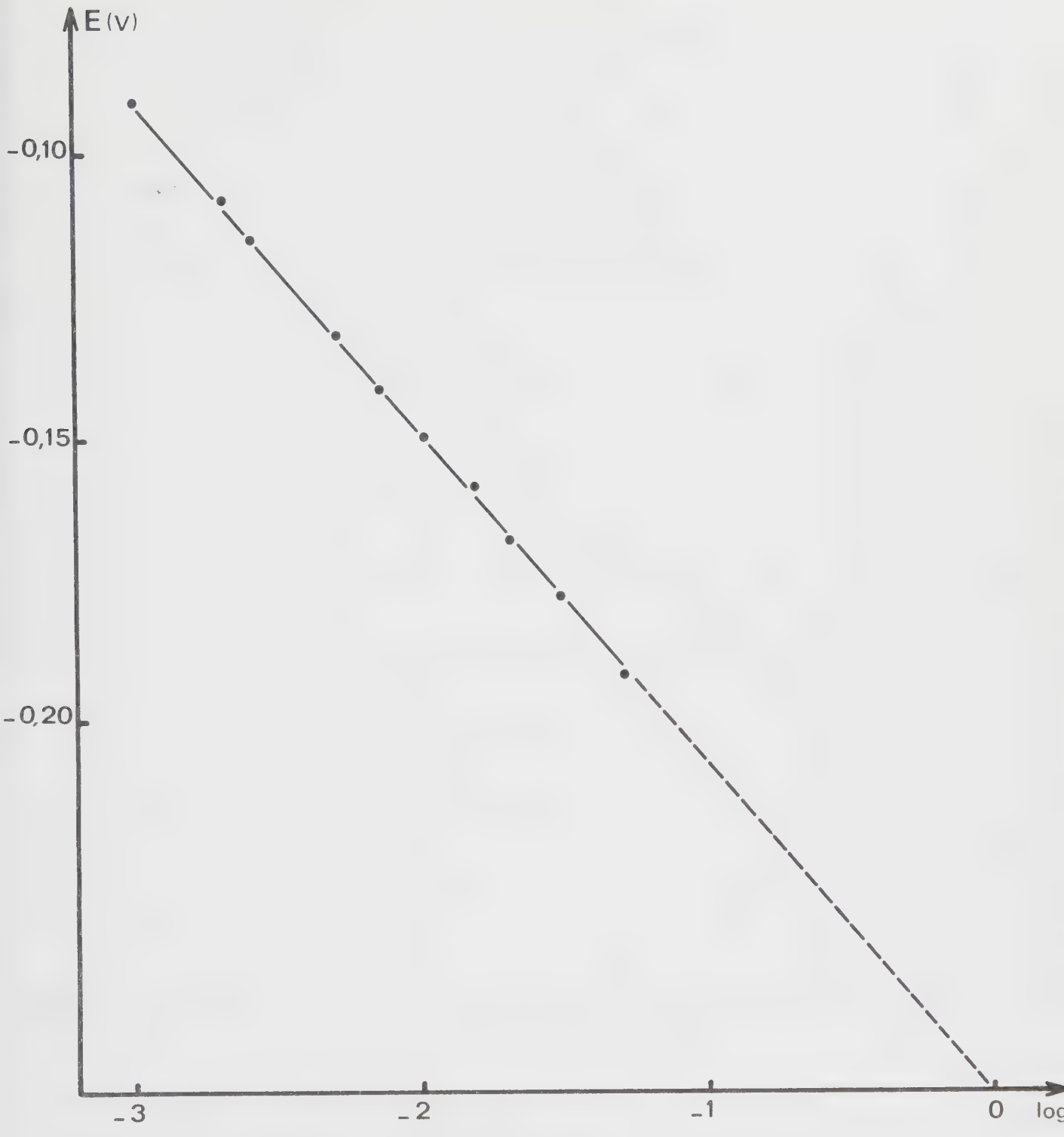


Figure 40 - Variations du potentiel de l'électrode indicatrice de platine poli, en fonction de la concentration d'une solution équimoléculaire en iodure et en triiodure de tétraéthylammonium.

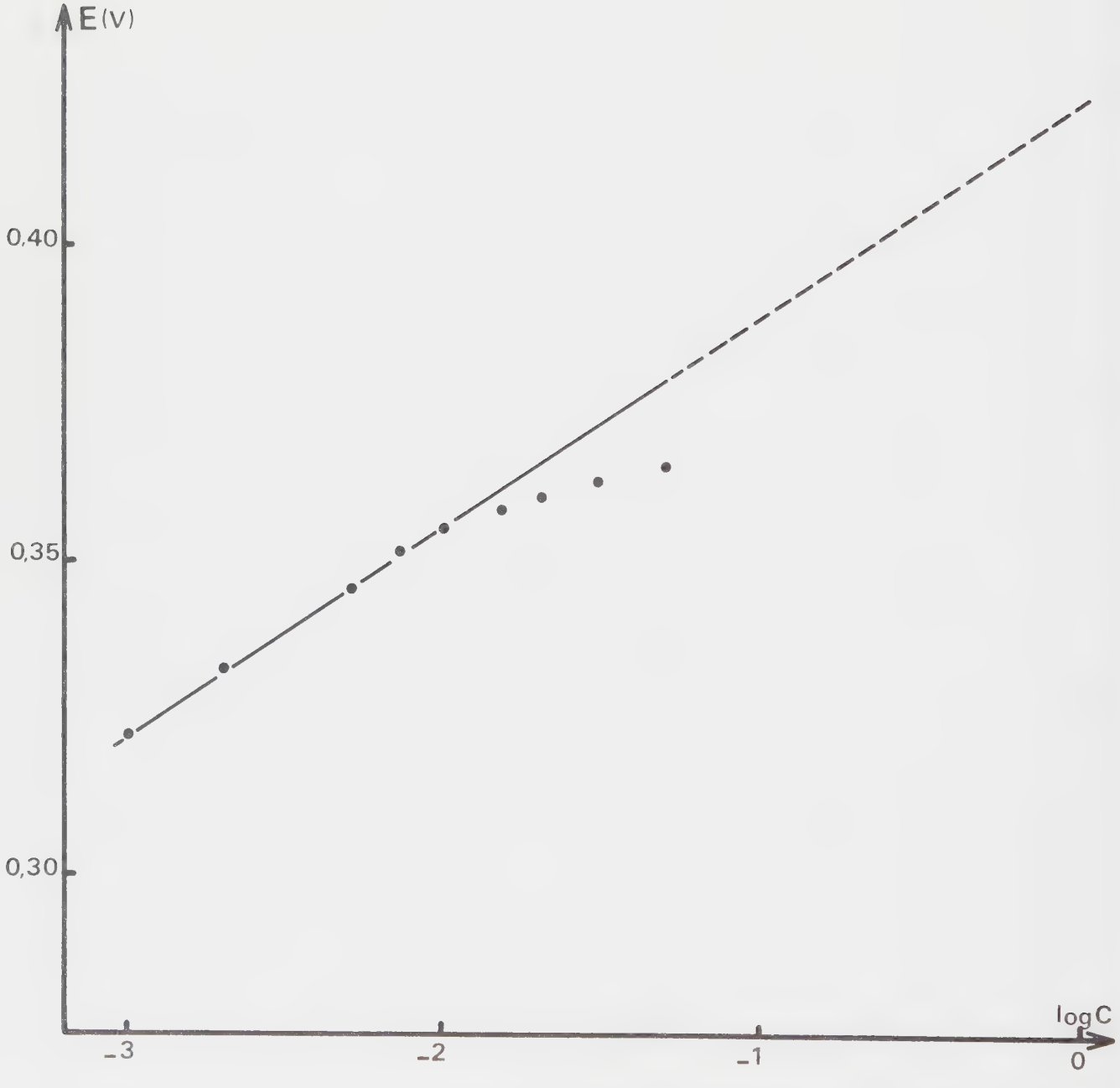


Figure 41 - Variations du potentiel de l'électrode indicatrice de platine poli, en fonction de la concentration d'une solution équimoléculaire en iode et en triiodure de tétraéthylammonium.

$$E'^{o}(I^-/I_3^-) = - 0,265 \text{ V}$$

Lorsque C est compris entre 10^{-2} M et 10^{-3} M, E_2 varie linéairement en fonction de log C, avec une pente voisine de la pente théorique (0,031 V/log) (figure 41); l'extrapolation conduit à :

$$E'^{o}(I_3^-/I_2) = 0,422 \text{ V}$$

Pour des concentrations C supérieures à 10^{-2} M, les points expérimentaux s'écartent de la droite. Les conditions étant favorables (concentrations plus fortes des réactifs), cet écart provient de la formation du complexe I_5^-.

Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont concordants :

$$E'^{o}(I^-/I_3^-) = -(0,265 \pm 0,005)\text{V}$$

$$E'^{o}(I_3^-/I_2) = (0,420 \pm 0,005)\text{V}$$

A N N E X E II

DETERMINATION DES CONSTANTES DE STABILITE DE QUELQUES COMPLEXES DE L'ION ARGENT(I) DANS LE CARBONATE DE PROPYLENE.

Les solutions de tétraphénylborate et de bromure de tétrabutylammonium, de chlorure, d'iodure et de thiocyanate de tétraéthylammonium, de concentration initiale 0,01 M ont été titrées par une solution 0,1 M de perchlorate d'argent.

1. Complexe avec l'ion tétraphénylborate

La solution de tétraphénylborate de tétrabutylammonium,de concentration initiale C_o, est dosée par une solution de perchlorate d'argent. La réaction de titrage est :

$$B\phi_4^- + Ag^+ \rightleftharpoons AgB\phi_{4\downarrow} \quad ; \quad K_s = |Ag^+| . |B\phi_4^-|$$

Si l'on suppose que la réaction est totale, en chaque point du titrage, avant le point équivalent, on a :

$$|B\phi_4^-| = C_o(1-x) \text{ et } |Ag^+| = K_s/C_o(1-x)$$

x étant la fraction de titrant ajoutée et xC_o la concentration totale des ions argent. L'équation de la courbe de titrage est alors :

$$E = A - 0{,}059 \log (1-x)$$

avec

$$A = E^o(Ag) - 0{,}059 \log pK_s - 0{,}059 \log C_o$$

Nous avons vérifié que le potentiel E de l'électrode indicatrice d'argent varie linéairement en fonction de log (1-x), la pente étant de 0,059 V/log.. Par extrapolation à log (1-x) = 0, on détermine la valeur de la constante A qui permet de calculer le produit de solubilité du tétraphénylborate d'argent.

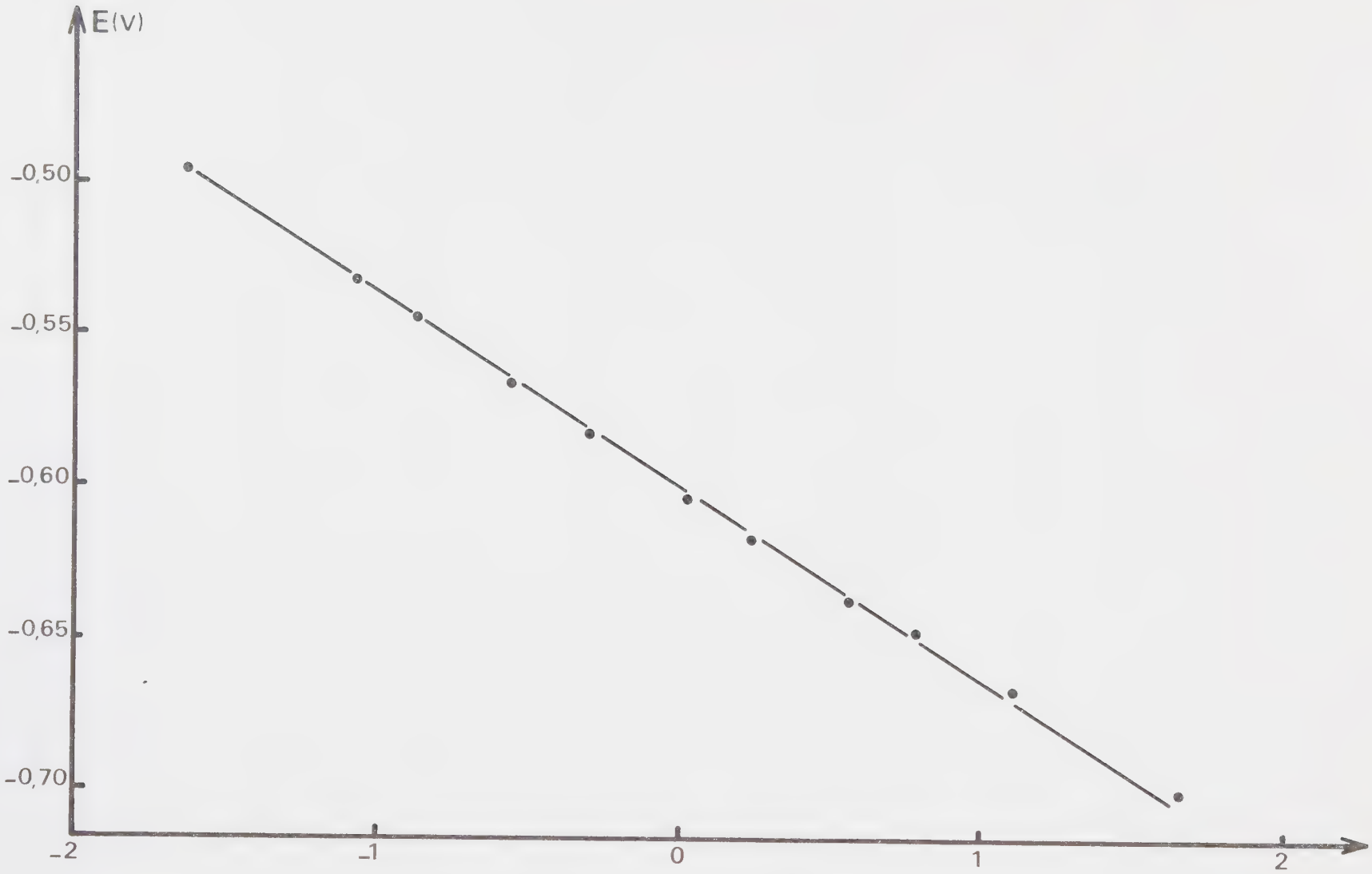


Figure 42 - Transformée logarithmique de la courbe de titrage potentiométrique du chlorure de tétraéthylammonium par le perchlorate d'argent ($0 < x < 0,5$)

$$E = f\{\log(1-2x)^2/x\}$$

2. Complexes avec les ions chlorure et bromure

L'allure des courbes de titrage de ces deux halogénures par la solution d'argent(I) permet de penser que, au début du titrage ($x < 0,5$), il se forme le complexe soluble AgX_2^- selon :

$$2X^- + Ag^+ \rightleftharpoons AgX_2^-$$

A cet équilibre correspond la constante de formation de AgX_2^-

$$\beta_2 = \frac{|AgX_2^-|}{|Ag^+| . |X^-|^2}$$

Les bilans de concentration s'écrivent :

$$C_o = |Cl^-| + 2|AgCl_2^-|$$

$$xC_o = |Ag^+| + |AgCl_2^-|$$

Si l'on considère que la réaction est quantitative, la dernière équation devient :

$$xC_o = |AgCl_2^-| \quad \text{d'où} \quad |Cl^-| = C_o(1-2x)$$

Il s'ensuit que le potentiel de l'électrode indicatrice d'argent varie comme :

$$E = B - 0,059\{2\log(1-2x) - \log x\} \quad (\text{pour } 0 < x < 0,5)$$

avec

$$E = E^o(Ag) - 0,059\ p\beta_2 - 0,059\ \log C_o$$

La courbe représentant les variations de E en fonction de $\{2\log(1-2x) - \log x\}$ est bien une droite de pente 0,059/log. Ceci est vérifié même en début de titrage (figure 42) ; il ne semble donc pas que l'espèce $AgCl_3^{2-}$ se forme en quantité appréciable comme le signale J.N. BUTLER (28).

Par addition d'un excès d'argent(I) ($0,5 < x < 1$) l'halogénure d'argent précipite suivant la réaction

$$AgX_2^- + Ag^+ \rightleftharpoons 2AgX_{\downarrow} \qquad ; \qquad K_p = |AgX_2^-| . |Ag^+|$$

Le phénomène est analogue à la précipitation du tétraphénylborate d'argent. On détermine graphiquement K_p, ce qui permet de calculer le produit de solubilité de l'halogénure d'argent par l'intermédiaire de la relation :

$$K_s^2 = K_p/\beta_2$$

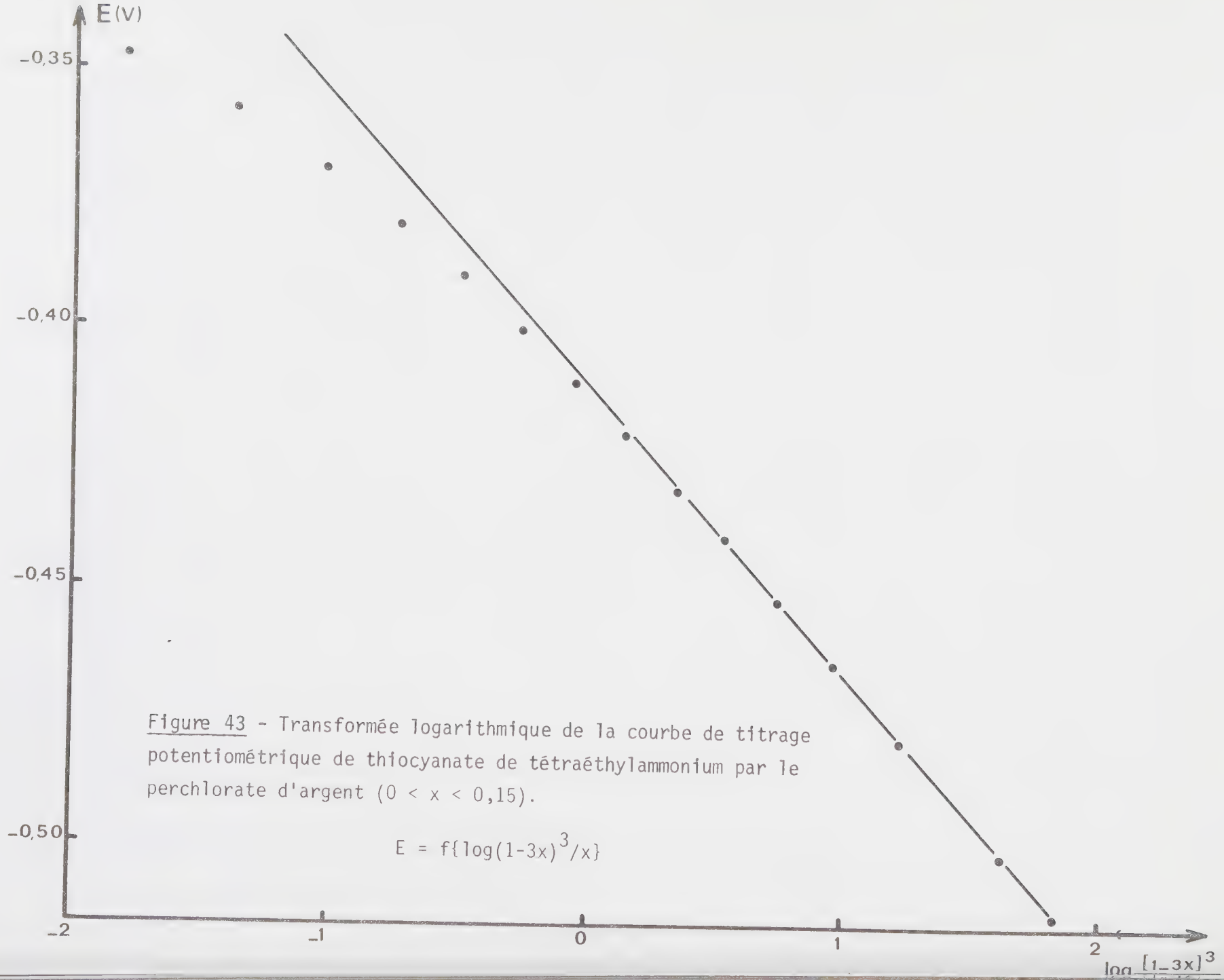


Figure 43 - Transformée logarithmique de la courbe de titrage potentiométrique de thiocyanate de tétraéthylammonium par le perchlorate d'argent ($0 < x < 0,15$).

$$E = f\{\log(1-3x)^3/x\}$$

3. *Complexes avec l'anion thiocyanate*

Au début du titrage l'équation de la courbe est de la forme :

$$E = C - 0{,}059 \log \{3\log(1-3x) - \log x\}$$

ce qui correspond à la formation du complexe $Ag(SCN)_3^{2-}$

$$3\ SCN^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag(SCN)_3^{2-} \quad ; \quad \beta_3 = \frac{|Ag(SCN)_3^{2-}|}{|Ag^+| . |SCN^-|^3}$$

La figure 43 représente les variations de E en fonction de $\{3\log(1-3x)-\log x\}$. Pour $0 < x < 0{,}15$ il y a bien linéarité, la formation de $Ag(SCN)_3^{2-}$ est pratiquement quantitative. β_3 est calculée à partir de la valeur de C qui est déterminée graphiquement.

A partir de $x = 0{,}15$, les points expérimentaux s'écartent de la droite théorique ; il se superpose alors un autre équilibre, la formation de $Ag(SCN)_2^-$ suivant la réaction :

$$2Ag(SCN)_3^{2-} + Ag^+ \rightleftharpoons 3Ag(SCN)_2^-$$

avec

$$K_2 = \frac{|Ag(SCN)_2^-|^3}{|Ag^+| . |Ag(SCN)_3^{2-}|^2}$$

Nous avons calculé la valeur de β_2, constante de formation de $Ag(SCN)_2^-$, pour plusieurs valeurs de x ($0{,}18 < x < 0{,}28$). Les concentrations des diverses espèces en solution ont été obtenues en résolvant, pour chaque valeur de x, le système des quatre équations :

$$(1) \quad C_o = 3\,|Ag(SCN)_3^{2-}| + 2\,|Ag(SCN)_2^-| + |SCN^-|$$

$$(2) \quad xC_o = |Ag(SCN)_3^{2-}| + |Ag(SCN)_2^-|$$

$$(3) \quad \beta_3 = \frac{|Ag(SCN)_3^{2-}|}{|Ag^+| . |SCN^-|^3}$$

$$(4) \quad |Ag^+| = e^{\frac{nF}{RT}\{E - E^o(Ag)\}}$$

Dans l'équation (2) relative au bilan de l'argent(I), nous avons négligé $|Ag^+|$, concentration des ions argent libres, devant la concentration de l'argent complexé ; cette approximation est justifiée par le fait que les complexes sont très stables.

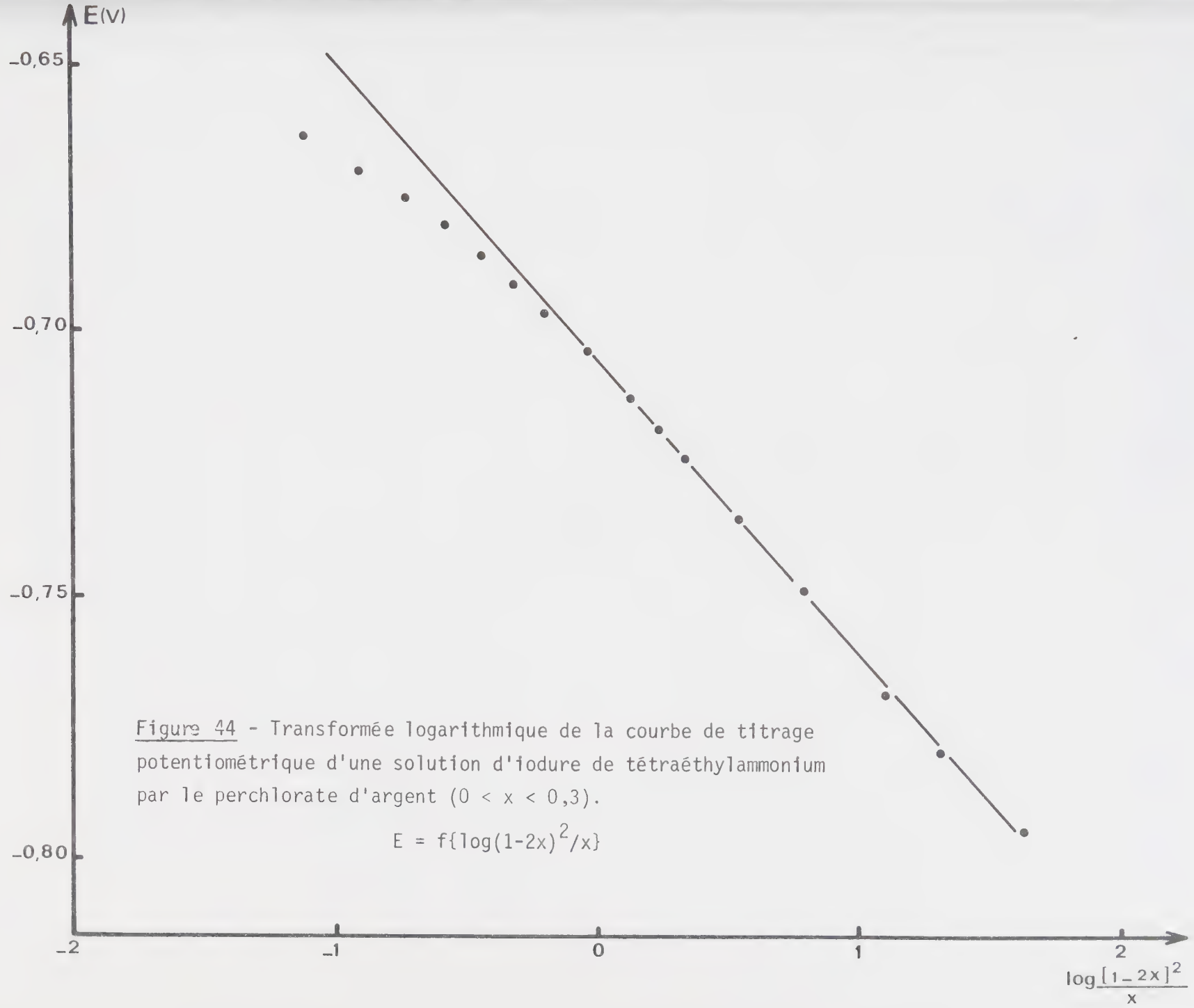


Figure 44 - Transformée logarithmique de la courbe de titrage potentiométrique d'une solution d'iodure de tétraéthylammonium par le perchlorate d'argent ($0 < x < 0,3$).

$$E = f\{\log(1-2x)^2/x\}$$

La valeur de β_2 est sensiblement constante, ce qui confirme l'hypothèse envisagée.

x	0,18	0,20	0,22	0,24	0,26	0,28
$p\beta_2$	16,3	16,2	16,1	16,1	15,9	16,2

soit $p\beta_2 = 16,1 \pm 0,2$

A l'aide des valeurs de β_3 et β_2 ainsi déterminées, nous avons calculé les valeurs théoriques du potentiel de l'électrode indicatrice d'argent pour quatre valeurs de x.

x	0,10	0,15	0,20	0,25
valeur calculée de E(V)	- 0,445	- 0,418	- 0,390	- 0,357
valeur expérimentale de E(V)	- 0,442	- 0,415	- 0,390	- 0,363

La comparaison graphique des résultats expérimentaux et calculés est donnée dans le chapitre IV (figure 20).

K_p et K_s ont été déterminées comme précédemment.

4. Complexes avec l'ion iodure

Pour $0 < x < 0,3$ l'équation de la courbe de titrage est du type :

$$E = B - 0,059\{2\log(1-2x) - \log x\}$$

ce qui indique la formation presque quantitative du complexe soluble AgI_2^- (figure 44). Ensuite il se forme un autre complexe à partir de AgI_2^- ; le point singulier sur les courbes de titrage de l'iodure de tétraéthylammonium pour x = 0,75 (figure 18, courbe 4, figure 19, courbe 5, chapitre 4) indique la formation de $Ag_3I_4^-$ suivant la réaction :

$$2AgI_2^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag_3I_4^- \quad ; \quad K_{43} = \frac{|Ag_3I_4^-|}{|Ag^+| . |AgI_2^-|^2}$$

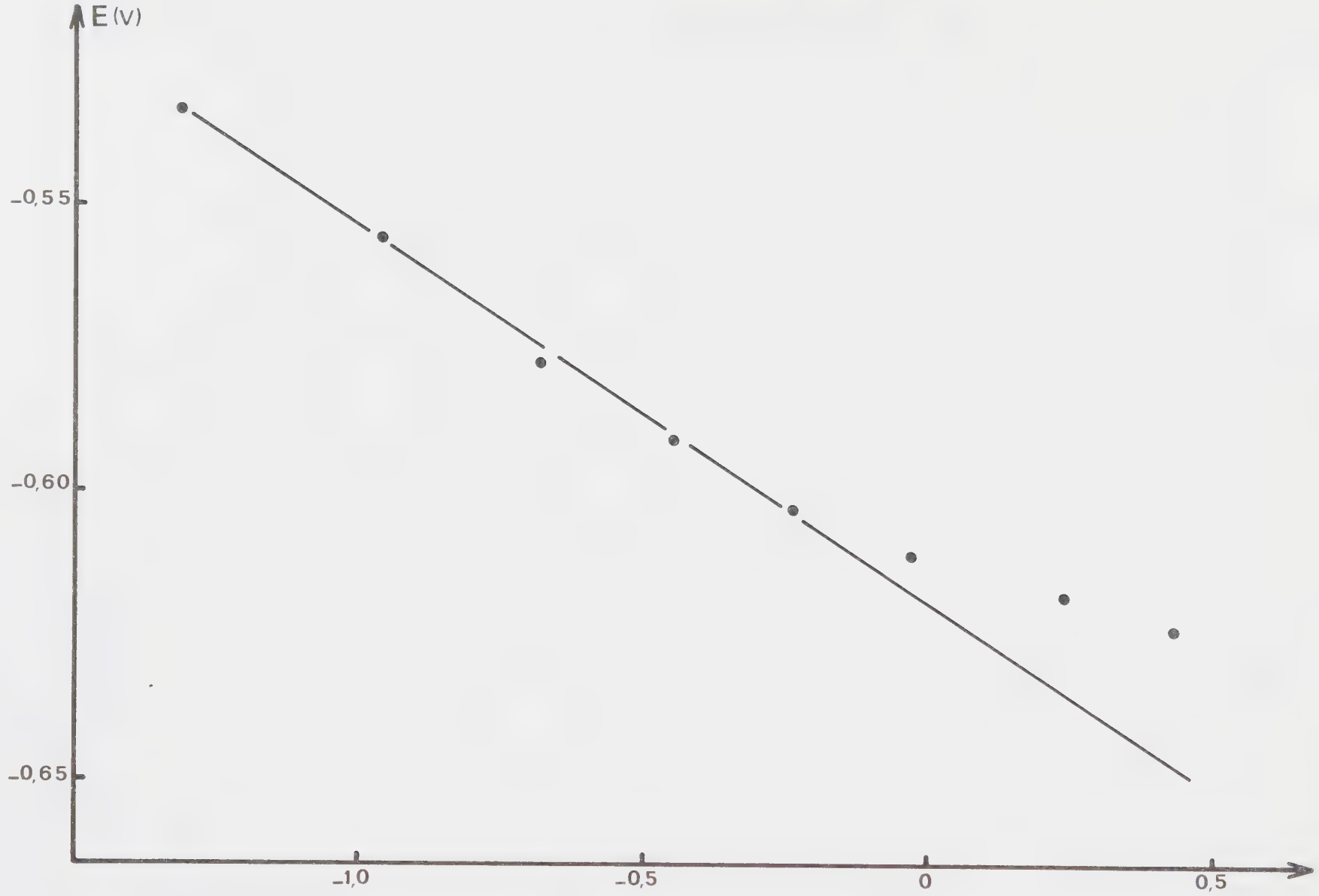


Figure 45 - Transformée logarithmique de la courbe de titrage potentiométrique d'une solution d'iodure de tétraéthylammonium par le perchlorate d'argent ($0,62 < x < 0,70$).

$$E = f\{\log(3-4x)^2/(2x-1)\}$$

Dans ce cas, l'équation de la courbe de titrage potentiométrique doit être du type :

$$E = D - 0{,}059\ \{2\log(3-4x) - \log(2x-1)\}$$

avec $0{,}5 < x < 0{,}75$

et $$D = E^{o}(Ag) - 0{,}059\ pK_{43} - 0{,}059\ \log C_{o} - 0{,}059\ \log 2$$

Nous avons représenté les variations de E en fonction de $\{2\log(3-4x) - \log(2x-1)\}$(figure 45) ; la relation est bien linéaire, avec la pente attendue, pour $0{,}62 < x < 0{,}70$. La détermination graphique de D conduit à la valeur de la constante K_{43}.

La précipitation de l'iodure d'argent a lieu à partir de $Ag_3I_4^-$. Comme dans les cas précédents on détermine graphiquement :

$$K_p = |Ag_3I_4^-| . |Ag^+|$$

Cette constante est reliée au produit de solubilité de l'iodure d'argent par la relation :

$$K_s^4 = K_p/\beta_{43}$$

A N N E X E III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. LE SOLVANT ET LES SOLUTIONS

1. Le solvant - Le carbonate de propylène utilisé est un produit Eastman-Kodak. Le solvant est distillé deux fois sous pression réduite (environ 1 mm de mercure). Après distillation, il reste une impureté non identifiée qui réagit avec les ions argent(I) ; cette substance est éliminée par passage sur du tamis moléculaire Linde 4Å. Le traitement a également pour effet de déshydrater convenablement le solvant ; la teneur en eau (mesurée par la méthode de K. FISCHER) est alors de l'ordre de 10 à 20 ppm. La conductivité du solvant purifié est voisine de 7.10^{-8} $ohm^{-1}.cm^{-1}$ à 25°C. Dans certaines conditions nécessitant d'opérer en milieu strictement anhydre, les dernières traces d'eau ont été éliminées à l'aide des acides hydrolysables $H_2S_2O_7$ ou $HFSO_3$ qui réagissent quantitativement sur l'eau ; les produits de la réaction sont H_2SO_4 dans un cas, HF et H_2SO_4 dans l'autre cas. Le titrage est suivi par conductimétrie (figure 22). Cette technique n'est évidemment utilisable que dans la mesure où la présence des acides HF et H_2SO_4, non dissociés dans le carbonate de propylène, ne perturbe pas les phénomènes étudiés.

2. Les solutions d'électrolytes - Les électrolytes sont desséchés sous vide (1 mm de mercure), à des températures de l'ordre de 70 à 100°C pendant 24h. Ils sont ensuite conservés sous vide en dessicateurs contenant du tamis moléculaire. Les solutions sont préparées à partir des sels ainsi déshydratés et du solvant purifié. Dans la mesure du possible ces solutions sont conservées sur tamis moléculaire ou résine desséchante "Dow-dessicant" (J.T. Baker) ; suivant la nature du cation de l'électrolyte, il peut y avoir échange avec les ions alcalins du tamis ou de la résine (90,141).

3. Solutions saturées d'iode et de ferrocène - Les solutions saturées d'iode et de ferrocène dans l'eau, le carbonate de propylène et leurs mélanges ont été préparées par dissolution du soluté en excès à 40°C, puis immersion dans un bain thermostatique à (25,00 ± 0,01)°C pendant 48h. Dans le cas de l'eau et des mélanges riches en eau la concentration des solutés est faible ; le titre en iode est déterminé par spectrophotométrie à 460 nm en milieu eau-éthanol (1-1); la concentration du ferrocène est obtenue après extraction par le tétrachlorure de carbone et mesure de la densité optique de la solution dans CCl_4 à 260 nm. Dans le carbonate de propylène et les milieux riches en solvant organique, l'iode est titré par l'iodure de tétraéthylammonium et le ferrocène par le perchlorate d'argent ; les titrages sont suivis par potentiométrie à l'électrode de platine.

II. REACTIFS

Les réactifs employés sont d'origine variée : G.F. Smith, Eastman-Kodak, J.T. Baker, Merck et Aldrich. Dans bien des cas, ces produits commerciaux sont utilisés après une simple déshydratation. Nous décrivons ci-dessous la préparation et la purification de certains réactifs.

Acide disulfurique - Cet acide correspond à l'oléum à 49,5% en poids de SO_3. Nous l'avons préparé par mélange des oléums à 65% et à 20% (J.T. Baker). Le titre exact de ces solutions commerciales en SO_3 est préalablement déterminé en dosant par NaOH, les solutions d'acide sulfurique obtenues par dilution dans l'eau ; cette opération doit être faite avec précaution, la solution étant constamment refroidie aux environs de 0°C. L'acide $H_2S_2O_7$ cristallise à 35°C.

Acide fluorosulfonique - Le produit commercial (K and K) est distillé à la pression atmosphérique (E_b^o = 163°C) ; les deux impuretés majeures se retrouvent dans les fractions de tête (HF) et de queue de distillation (H_2SO_4).

Acide hexachloroantimonique - Cet acide est préparé dans le solvant par mélange, en proportions stoechiométriques, de solutions de HCl et de $SbCl_5$ dans le carbonate de propylène. La solution d'acide chlorhydrique est obtenue par barbotage de l'acide gazeux (J.T. Baker) ; son titre est déterminé par dosage à l'aide de soude après dilution en milieu aqueux. La solution de pentachlorure d'antimoine est préparée par pesée du composé (J.T. Baker) avant dissolution dans le solvant.

Acide hexafluorophosphorique - Les solutions de PF_5 et de HF sont obtenues par barbotage des composés gazeux (J.T. Baker) dans le carbonate de propylène contenu dans un flacon en polyéthylène muni d'un bouchon vissé,à deux tubulures ; afin d'éviter tout contact avec l'humidité atmosphérique, l'ajutage de sortie est muni d'une capsule de garde remplie de P_2O_5 en granulés. Les gaz passent des cylindres aux barboteurs par l'intermédiaire de tuyaux de téflon. Les titres en PF_5 et HF sont déterminés par pesée avant et après barbotage. La solution de HPF_6 est préparée par mélange des solutions précédentes ; la réaction est quantitative.

Hexafluorophosphate de potassium - Le sel (Schuchardt) est recristallisé deux fois dans l'eau distillée avant d'être séché.

Ferrocène - Le produit commercial (Eastman-Kodak) est recristallisé dans l'éthanol, séché puis sublimé sous vide (1 mm de mercure) à 70°C.

Perchlorate de ferricinium - Il est préparé en solution dans le solvant, par oxydation du ferrocène par le perchlorate d'argent ; la réaction est suivie par potentiométrie à une électrode de platine poli.

Perchlorate de tétraéthylammonium - L'impureté contenue dans le produit commercial (Eastman-Kodak), vraisemblablement le bromure ou l'iodure de tétraéthylammonium, est éliminée par double recristallisation du sel dans l'eau ; le perchlorate est ensuite séché sous vide à 100°C.

Perchlorate de thallium - Il est préparé par action de l'acide perchlorique sur le carbonate de thallium (B.D.H.) à chaud (60°C) ; le produit est purifié par double recristallisation dans l'eau et séché à 70°C sous pression réduite.

Picrate de tétrabutylammonium - Le sel est obtenu par action de l'hydroxyde de tétrabutylammonium sur l'acide picrique dans le méthanol ; la réaction est suivie par potentiométrie à l'électrode de verre. Le produit est séparé du solvant par évaporation de ce dernier ; il est ensuite recristallisé deux fois dans l'alcool éthylique.

Tétraphénylborate de tétrabutylammonium - Il est préparé par précipitation dans l'eau à partir de tétraphénylborate de sodium (Merck) et de bromure de tétrabutylammonium (Eastman-Kodak). Après filtration le sel est lavé à l'eau, puis à l'alcool et séché sous pression réduite à 40°C.

Thiocyanate de tétraéthylammonium - Le sel est préparé par précipitation à partir de thiocyanate de potassium (Prolabo) et de chlorure de tétraéthylammonium (Eastman-Kodak), dissous à chaud dans le minimum d'éthanol absolu ; le chlorure de potassium, très peu soluble à chaud, précipite et est éliminé par filtration. Le thiocyanate de tétraéthylammonium cristallise au refroidissement ; il est ensuite recristallisé trois fois dans l'éthanol absolu puis séché sous pression réduite à 60°C. Le sel étant extrêmement hygroscopique, il est important que les produits de départ, ainsi que l'éthanol, soient déshydratés au maximum.

Gaz - Avant barbotage dans les solutions, l'hydrogène et l'azote (qualité U de l'Air Liquide) sont desséchés par passage dans un serpentin de verre immergé dans l'azote liquide.

III. APPAREILLAGE

Régulation de la température - La conductimétrie, la voltammétrie et la potentiométrie ont été effectuées dans des cellules à double paroi reliées à un thermostat à circulation Haake, type FE (régulation à ± 0,1°C). Les pycnomètres, les viscosimètres ainsi que les flacons contenant les solutions saturées d'iode et de ferrocène ont été maintenus à la température de (25,00 ± 0,01)°C par immersion dans un bain thermostatique (Tamson).

Potentiométrie - Les différences de potentiel ont été mesurées à l'aide d'un millivoltmètre électronique Solea (type S6), d'un multimètre numérique CRC (MN 191) ou d'un voltmètre digital Hewlett-Packard constitué des deux unités 3480 et 3482 A.

Conductimétrie - Nous avons utilisé un conductimètre CD 7A Solea.

Voltammétrie - Les courbes intensité-potentiel ont été tracées à l'aide d'un montage à trois électrodes. Le potentiel est imposé par un potentiostat PRT-20-2 Solea ; le courant est enregistré sur "graphispot" Sefram. La rotation de l'électrode à disque (500t/mn) est assurée par un moteur à axe creux Interrupt. L'appareillage utilisé lors des études de voltammétrie cyclique est constitué d'un potentiostat PRT-20-2 Soléa, d'un générateur de signaux GSTP Solea et d'un enregistreur XY "Luxytrace" Sefram. Le polarographe à trois électrodes est l'appareil PRG1 Solea.

Electrolyses - Les électrolyses à courant constant ont été effectuées à l'aide d'un ampérostat C3 Solea ; l'intensité du courant est contrôlée par un milliampéremètre Solea MAL 242 A.

Electrodes - Les électrodes de platine et d'argent sont des électrodes à disque de 0,8 mm de diamètre ; dans le cas du graphite (graphite vitreux, qualité V10, Carbone-Lorraine) le diamètre du disque est de 3 mm. Le capillaire de l'électrode à goutte de mercure utilisée en polarographie est un capillaire Radiometer, type B 400. Le platinage de l'électrode de platine est réalisé en milieu aqueux ; la surface est ensuite lavée à l'eau, à l'alcool puis séchée dans un courant d'air chaud. Lors de la détermination des potentiels normaux des couples $Tl_{\downarrow}/Tl^{+}$ et $Na_{\downarrow}/Na^{+}$, nous avons utilisé des électrodes constituées d'un fil de platine recouvert de métal par électrolyse dans le solvant (141,153). Les électrodes à amalgame ayant servi à la mesure des potentiels normaux des systèmes $K_{\downarrow}/K^{+}$, $Rb_{\downarrow}/Rb^{+}$, $Cs_{\downarrow}/Cs^{+}$ et $Ca_{\downarrow}/Ca^{2+}$ sont préparées par électrolyse dans le solvant lui-même (141) ; la concentration du métal dans l'amalgame est obtenue par dosage acidimétrique (K,Rb,Cs) ou complexométrique (Ca), après réaction du métal sur de l'eau. Nous avons déjà décrit (51,52).les électrodes de référence constituées par les demi-piles :

-Ag/perchlorate d'argent 0,01 M, perchlorate de tétraéthylammonium 0,1 M ,

-Pt/ferrocène 0,01 M, perchlorate de ferricinium 0,01 M, perchlorate de tétraéthylammonium 0,1 M.

Le compartiment de référence est séparé de la solution par une jonction emplie d'une solution de perchlorate de tétraéthylammonium 0,1 M, terminée aux deux extrémités par des pastilles de verre fritté (porosité 4).

Spectrophotométrie - Les spectres infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 225. Dans les domaines de l'ultraviolet et du visible les enregistrements ont été réalisés sur un appareil Lérès-Spila, les mesures de densités optiques étant effectuées au spectrophotomètre Jean et Constant (Prolabo).

Constantes physiques des solvants purs et de leurs mélanges - Les constantes diélectriques ont été mesurées à l'aide d'un appareil "Multi-dekameter" DKO6-W.T.W* , à la fréquence de 1,5 M Hz. Les densités et les viscosités ont été déterminées à l'aide de pycnomètres d'OSTWALD et de viscosimètres de type UBELHODE. Les mesures des indices de réfraction ont été effectuées au réfractomètre d'ABBE, à la longueur d'onde de la raie D du sodium. Les chaleurs de mélange ont été mesurées en utilisant un calorimètre différentiel Technochim*.

* Nous tenons à remercier le Laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris, associé au C.N.R.S., et le Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire et de Thermodynamique Chimique de la Faculté des Sciences de Brest, qui ont mis à notre disposition respectivement l'appareil de mesure des constantes diélectriques et le calorimètre différentiel.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. ALEXANDER, E.C. KO, Y.C. MAC et A.J. PARKER, J.amer.chem.Soc.,1967,89,703.
2. R. ALEXANDER, A.J. PARKER, J.H. SHARP et W.E. WAGHORNE, J.amer.chem.Soc., 1972,94,1148.
3. R.W. ALDER, G.R. CHALKLEY et M.C. WHITING, Chem.Comm.,1966,13,405.
4. M. ALFENAAR et C.L. DE LIGNY, Rec.Trav.chim.Pays-Bas,1967,86,929.
5. C.L. ANGELL, Trans.Faraday Soc.,1956,52,1178.
6. B. ANTOINE, Thèse 3e cycle, Brest,1968.
7. F.G.K. BAUCKE et C.W. TOBIAS, J.electrochem.Soc.,1969,116,34.
8. N.A. BARANOV, N.A. VLASOV, L.P. POTEKHINA et O.F. SHEPOTKO, Zh.anal.Khim., 1970,25,2069.
9. N.A. BARANOV, N.A. VLASOV, L.P. POTEKHINA et O.F. SHEPOTKO, Zh.anal.Khim., 1971,26,1259.
10. J.C. BARDIN, Thèse, Paris,1972.
11. C. BARRAQUE, J. VEDEL et B. TREMILLON, Bull.Soc.chim.,1968,3421.
12. C. BARRAQUE, J. VEDEL et B. TREMILLON, Anal.chim.Acta,1969,46,263.
13. R.G. BATES, dans "The chemistry of non-aqueous solvents", vol.1, Ed. J.J. LAGOWSKI, Academic Press, New-York,1966.
14. J.W. BEGLEY, L.C. KAHRE et R.W. CARNEY,(Phillips petroleum Co),U.S.3,328, 480(Cl 260-681.5),1967.
15. R.L. BENOIT et G. CHOUX, Can.J.Chem.,1968,46,3215.
16. R.L. BENOIT, C. BUISSON et G. CHOUX, Can.J.Chem.,1970,48,2353.
17. H.E. BENT, G.S. FORBES et A.F. FORZIATI, J.amer.chem.Soc.,1939,61,709.
18. J. BESENHARD et H.P. FRITZ, Z.Naturforschung,1971,26b,1225.
19. H. BILDSTEIN, H. FLEISCHER et V. GUTMANN, Inorg.Chim.Acta,1968,2,347.
20. D. BODEN, H. BUHNER et V. SPERA, Rapport n° 1,1965, contrat n° DA-28-043-AMC-01394(E).
21. T.I. BONDAREVA, D.A. KUZNETSOV, J.E. FURMER et S.F. SHAKHOVA, Tr.Mosk.Khim. Tekhnol.Inst.,1969,60,50.
22. O.D. BONNER et SI-JOONG KIM, J.chem.Thermodynamics,1970,2,63.
23. M. BORN, Z.Phys.,1920,1,45.
24. F.W. BREIVOGEL et M. EISENBERG, Electrochimica Acta,1969,14,459.
25. C.J. BROWN, Acta cryst.,1954,7,92.

26. J.B. BURROWS et R. JASINSKI, J.electrochem.Soc.,1968,115,365.
27. B. BURROWS et S. KIRKLAND, J.electrochem.Soc.,1968,115,1164.
28. J.N. BUTLER, Anal.Chem.,1967,39,1799.
29. J.N. BUTLER, J.electroanal.Chem.,1968,17,309.
30. J.N. BUTLER, D.R. COGLEY et W. ZUROSKY, J.electrochem.Soc.,1968,115,445.
31. J.N. BUTLER, D.R. COGLEY et J.C. SYNNOTT, J.phys.Chem.,1969,73,4026.
32. J.N. BUTLER, dans "Advances in electrochemistry", vol.7, ed. P. DELAHAY, J.Wiley & Sons, New-York,1970.
33. J.N. BUTLER, R.J. JASINSKI, D.R. COGLEY, H.L. JONES, J.C. SYNNOTT et S. CARROLL, Rapport final, 1970, contrat n° F.19628-68-C-0052.
34. A. CAIOLA, H. GUY et J.C. SOHM, Electrochimica Acta,1970,15,555.
35. N.F. CATHERALL et A.G. WILLIAMSON, J.chem.Eng.Data,1971,16,335.
36. G. CAUQUIS et D. SERVE, C.R.Acad.Sci., série C, 1966,262,1516.
37. G. CAUQUIS et D. SERVE, J.electroanal.Chem.,1970,27,App.3.
38. G. CHARLOT et B. TREMILLON, " Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus", Gauthier-Villars, Paris,1963.
39. G. CHOUX et R.L. BENOIT, J.amer.chem.Soc.,1969,91,6221.
40. L. Y. CHOW et R.M. FUOSS, J.amer.chem.Soc.,1958,80,1095.
41. J.M. CLEVELAND, G.H. BRYAN et W.G. EGGERMAN, J.inorg.Chem.,1970,9,964.
42. J.F. COETZEE et G.P. CUNNINGHAM, J.amer.chem.Soc.,1965,87,2530.
43. J.F. COETZEE et J.J. CAMPION, J.amer.chem.Soc.,1967,89,2513.
44. J.F. COETZEE, J.M. SIMON et R.J. BERTOZZI, Anal.Chem.,1969,41,766.
45. D.R. COGLEY et J.N. BUTLER, J.electrochem.Soc.,1966,113,1074.
46. D.R. COGLEY, Thèse, Brandeis University, 1970.
47. D.R. COGLEY, J.N. BUTLER et E. GRUNWALD, J.phys.Chem.,1971,75,1477.
48. D.R. COGLEY, M. FALK, J.N. BUTLER et E. GRUNWALD, J.phys.Chem.,1972,76,855.
49. R.H. COLE, J.chem.Phys.,1957,27,33.
50. J. COURTOT-COUPEZ et M. L'HER, C.A.Racd.Sci., série C,1968,266,1286.
51. J. COURTOT-COUPEZ et M. L'HER, Bull.Soc.chim.,1969,675.
52. J. COURTOT-COUPEZ et M. L'HER, Bull.Soc.chim.,1970,1631.
53. J. COURTOT-COUPEZ et M. L'HER, C.R.Acad.Sci.,série C,1970,271,357.
54. J. COURTOT-COUPEZ, M. LE DEMEZET, A. LAOUENAN et C. MADEC, J.electroanal. Chem.,1971,29,21.
55. J. COURTOT-COUPEZ et C. MADEC, Bull.Soc.chim.,1971,4626.
56. J. COURTOT-COUPEZ et C. MADEC, Bull.Soc.chim.,1971,4621.

57. J. COURTOT-COUPEZ et C. MADEC, C.R.Acad.Sci., série C,1972,274,1673.
58. B.G. COX et A.J. PARKER, J.amer.chem.Soc.,1972,94,3674.
59. a) M.O. DAVIES, E. SCHWARTZ, E. YEAGER et F. HOVORKA,1957, contrat n° 58(100) AD 138849.
b) " " " " ,1963, contrat n° 2391(00), AD 609294.
60. C.W. DAVIES, "Ion Association", Butterworths, Londres,1962.
61. D. DECROOCQ, Bull.Soc.chim.,1964,127.
62. C.L. DE LIGNY, M. ALFENAAR et N.G. VAN DER VEEN, Rec.Trav.chim.Pays-Bas, 1968,87,585.
63. M. DELLA MONICA et U. LAMANNA, J.phys.Chem.,1968,72,4329.
64. M. DENEUX et R.L. BENOIT, Can.J.Chem.,1970,48,674.
65. A.N. DEY, J.electrochem.Soc.,1967,114,823.
66. A.N. DEY et B.P. SULLIVAN, J.electrochem.Soc.,1970,117,222.
67. A.J. DILL, L.M. ITZKOWITZ et O. POPOVYCH, J.phys.Chem.,1968,72,4580.
68. C. DRUCKER et F. LUFT, Z.physik.Chem.,1926,121,307.
69. G. DRYHURST et P.J. ELVING, Anal.Chem.,1967,39,606.
70. W.F. EDGELL et L. PARTS, J.amer.chem.Soc.,1955,77,5515.
71. H. FINEGOLD, J.phys.Chem.,1968,72,3244.
72. J.-C. FISCHER, Thèse 3e cycle, Lille,1972.
73. J.-C. FISCHER et M. WARTEL, Bull.Soc.chim.,1972,3302.
74. H. FLEISCHER, H. BILDSTEIN et V. GUTMANN, Mikrochim.Acta,1969,160.
75. R.T. FOLEY, L.E. HELGEN et L. SCHUBERT, 1965, rapport n° NGR 09-003-005.
76. B. FORTUNATO, P. MIRONE et G. FINI, Spectrochimica Acta,1971,27A,1917.
77. H.S. FRANK et M.W. EVANS, J.chem.Phys.,1945,13,507.
78. H.S. FRANK et W.-Y. WEN, Disc.Faraday Soc.,1957,24,133.
79. F. FRANKS et D.J. IVES, Quart.Rev.,1966,20,1.
80. F. FRANKS, dans "Physico-chemical processes in mixed aqueous-solvents", ed. F. FRANKS, Heinemann, Londres,1967.
81. T.C. FRANKLIN et R.C. BYRD, Inorg.Chem.,1970,9,986.
82. I. FRIED et H. BARAK, J.electroanal.Chem.,1970,27,167.
83. H.L. FRIEDMAN, J.phys.Chem.,1967,71,1723.
84. R.M. FUOSS, J.B. BERKOWITZ, E. HIRSCH et S. PETRUCCI, Proc.natl.Acad.Sci. U.S.,1958,44,27.
85. R.M. FUOSS et E. HIRSCH, J.amer.chem.Soc.,1960,82,1013.

86. R. GABORIAUD, C.R.Acad.Sci., série C,1970,270,1925.
87. R.J. GILLESPIE, J.chem.Soc.,1950,2537.
88. R.J. GILLESPIE et E.A. ROBINSON, "Non-aqueous solvent chemistry",Ed. T.C. WADDINGTON, Academic Press, New-York,1965.
89. J.P. GOSSE et B. ROSE, C.R.Acad.Sci.,série C,1968,267,927.
90. B. GOSSE, C.R.Acad.Sci., série C,1972,274,315.
91. N.F. GRISHCHENKO et V.N. POKORSKII, Khim.Tekhnol.Topl.Masel,1967,12,27.
92. E. GRUNWALD et B.J. BERKOWITZ, J.amer.chem.Soc.,1951,73,4939.
93. E.A. GUGGENHEIM, J.phys.Chem.,1929,33,842.
94. V. GUTMANN, E. WYCHERA et F. MAIRINGER, Monatsh.Chem.,1966,97,1265.
95. V. GUTMANN, Coord.Chem.Reviews,1967,2,239.
96. V. GUTMANN et U. MAYER, Monatsh.Chem.,1967,98,294.
97. V. GUTMANN, G. PEYCHAL-HEILING et M. MICHLMAYR, Inorg.nucl.chem.Letters, 1967,3,501.
98. V. GUTMANN, "Coordination chemistry in non-aqueous solutions", Springer-Verlag,Vienne,1968.
99. V. GUTMANN, H. BILDSTEIN et H. FLEISCHER, Monatsh.Chem.,1968,99,1680.
100. V. GUTMANN, M. KOGELNIG et M. MICHLMAYR, Monatsh.Chem.,1968,99,693.
101. V. GUTMANN, M. KOGELNIG et M. MICHLMAYR, Monatsh.Chem.,1968,99,699.
102. V. GUTMANN, M. KOGELNIG et M. MICHLMAYR, Monatsh.Chem.,1968,99,707.
103. V. GUTMANN, Angew.Chem.,1970,82,858.
104. V. GUTMANN et R.H. WEGLEITNER, Monatsh.Chem.,1970,101,1532.
105. L.P. HAMMETT et A.J. DEYRUP, J.amer.chem.Soc.,1932,54,2721.
106. L.P. HAMMETT, "Physical organic chemistry", 2ème ed., Mc Graw-Hill, New-York,1970.
107. W.S. HARRIS, Thèse, Berkeley,1958.
108. J.B. HEADRIDGE, D. PLETCHER et M. CALLINGHAM, J.chem.Soc.,(A),1967,684.
109. J. HEYROWSKY et J. KŮTA, " Principles of polarography ", 3ème ed., Academic Press, New-York,1966.
110. T.B. HOOVER, J.phys.Chem.,1969,73,57.
111. R. HUSTON et J.N. BUTLER, J.phys.Chem.,1968,72,4263.
112. R.J. JAKUBIEC et D.F. BOLTZ, Mikrochim.Acta (Wien),1970,1199.
113. B. JAKUSEWSKI et S. TANIEWSKA-OSINSKA, Roczniki Chem.,1962,36,329.
114. R. JASINSKI, J.electroanal.Chem.,1967,15,89.
115. R. JASINSKI et S. KIRKLAND, Anal.Chem.,1967,39,1663.

116. R. JASINSKI et S. CARROLL, Anal.Chem.,1968,40,1908.
117. R. JASINSKI et S. CARROLL, J.electrochem.Soc.,1970,117,218.
118. R. JASINSKI, dans "Advances in electrochemistry and electrochemical engineering", vol.8, ed.C.W. TOBIAS, John Wiley & Sons, New-York,1971.
119. R. KEMPA et W.H. LEE, J.chem.Soc.,1958,1936.
120. R. KEMPA et W.H. LEE, J.chem.Soc.,1959,1576.
121. R.F. KEMPA et W.H. LEE, J.chem.Soc.,1961,100.
122. J.G. KIRKWOOD, "Theory of solutions", ed. Z.W. SALZBURG, Gordon & Breach, Londres,1968.
123. E. KIROWA-EISNER et E. GILEADI, J.electroanal.Chem.,1970,25,481.
124. H.M. KOEPP, H. WENDT et H. STREHLOW, Z.Elektrochem.,1960,64,483.
125. I.M. KOLTHOFF, J.J. LINGANE et W.D. LARSON, J.amer.chem.Soc.,1938,60,2512.
126. I.M. KOLTHOFF et M.K. CHANTOONI, J.phys.Chem.,1972,76,2024.
127. I.M. KOLTHOFF et M.K. CHANTOONI, Anal.Chem.,1972,44,194.
128. C.A. KRAUS et W.C. BRAY, J.amer.chem.Soc.,1913,35,1315.
129. C.V. KRISHNAN et H.L. FRIEDMAN, J.phys.Chem.,1969,73,3934.
130. C.V. KRISHNAN et H.L. FRIEDMAN, J.phys.Chem.,1969,73,1572.
131. C.V. KRISHNAN et H.L. FRIEDMAN, J.phys.Chem.,1970,74,3900.
132. P.L. KRONICK et R.M. FUOSS, J.amer.chem.Soc.,1955,77,6114.
133. W.M. LATIMER, K.S. PITZER et C.M. SLANSKI, J.chem.Phys.,1939,7,108.
134. W.M. LATIMER, "Oxidation potentials", 2ème ed.,Prentice Hall Inc., Englewoods Cliffs,N.J.,1952.
135. M. LE DEMEZET, Thèse, Brest,1970.
136. M. LE DEMEZET, C. MADEC et M. L'HER, Bull.Soc.chim.,1970,365.
137. S.Z. LEVIN et A.L. SHAPIRO, Khim.Prom.,1965,41,264.
138. G.N. LEWIS et C.A. KRAUS, J.amer.chem.Soc.,1910,32,1459.
139. G.N. LEWIS et F.G. KEYES, J.amer.chem.Soc.,1912,34,119.
140. G.N. LEWIS et W.L. ARGO, J.amer.chem.Soc.,1915,37,1983.
141. M. L'HER et J. COURTOT-COUPEZ, Bull.Soc.chim.,1972,3645.
142. S. LORMEAU et G. CALMAR, Bull.Soc.chim.,1971,794.
143. I.S. LYUBOVSKII, A.L. SHAPIRO, V.I. ROMANOVA et S.Z. LEVIN, J.gen.Chem., USSR,1969,39,452.
144. C. MADEC, Thèse 3e cycle, Brest,1970.
145. C. MADEC, communication personnelle.
146. Y.I. MAKAROVSKII, V.B. KOGAN, N.F. KONONOV, A.M. VAINBERG et T.S. YAKUBOV, Zh.Prikl.Khim.,1967,40,1889.

147. A.H. MAKI et D.H. GESKE, J.chem.Phys.,1959,30,1356.
148. L.S. MARCOUX, K.B. PRATER, B.G. PRATER et R.N. ADAMS, Anal.Chem., 1965,37,446.
149. J.S. MAYELL et A.J. BARD, J.amer.chem.Soc.,1963,85,421.
150. A.L. Mc CLELLAN, S.W. NICKSIC et J.C. GUFFY, J.mol.Spectroscopy, 1963,11,340.
151. S.G. MEIBUHR, J.electrochem.Soc.,1970,117,56.
152. S.G. MEIBUHR, J.electrochem.Soc.,1971,118,709.
153. D. MORIN-BOZEC, Thèse 3e cycle, Brest,1971.
154. D. MORIN-BOZEC, Communication personnelle.
155. L.M. MUKHERJEE et D.P. BODEN, J.phys.Chem.,1969,73,3965.
156. L.M. MUKHERJEE, D.P. BODEN et R. LINDAUER, J.phys.Chem.,1970,74,1942.
157. K. MURATA et S. IKEDA, J.inorg.nucl.Chem.,1970,32,267.
158. T. MUSSINI, A. MAINA et A. PAGELLA, J.chem.Thermodynamics,1971,3,281.
159. T. MUSSINI et A. PAGELLA, J.chem.Engineering Data,1971,16,49.
160. H. NAJER, P. CHABRIER et R. GIUDICELLI, C.R.Acad.Sci.,série C,1954,238,690.
161. H. NAJER, P. CHABRIER et R. GIUDICELLI, Bull.Soc.chim.,1954,1142.
162. R.C. NELSON et R.N. ADAMS, J.electroanal.Chem.,1967,13,184.
163. R.C. NELSON et R.N. ADAMS, J.electroanal.Chem.,1968,16,439.
164. G. NEMETHY et H.A. SCHERAGA, J.chem.Phys.,1962,36,3382.
165. G. NEMETHY et H.A. SCHERAGA, J.chem.Phys.,1962,36,3401.
166. J. PAASIVIRTA, Suomen Kemistilehti,1968,41,364.
167. A.J. PARKER et R. ALEXANDER, J.amer.chem.Soc.,1968,90,3313.
168. A.J. PARKER, Chem.Rev.,1969,69,1.
169. M.A. PAUL et F.A. LONG, Chem.Rev.,1957,57,1.
170. R. PAYNE, J.phys.Chem.,1967,71,1548.
171. R.G. PEARSON, J.amer.chem.Soc.,1963,85,3533.
172. G. PETIT et J. BESSIERE, J.electroanal.Chem.,1971,31,393.
173. G. PETIT, Thèse, Paris,1972.
174. I. PILJAC et R.T. IWAMOTO, J.electroanal.Chem.,1969,23,484.
175. V.A. PLESKOV, Usp.Khim.,1947,16,254.
176. V.A. PLESKOV, Zhur.Fiz.Khim.,1948,22,351.
177. V. PLICHON, J. BADOZ-LAMBLING et G. CHARLOT, Bull.Soc.chim.,1964,287.
178. I. PRIGOGINE et R. DEFAY, "Thermodynamique chimique", Desoer, Liège,1950.
179. L.A. POHORYLES et S. SAREL, C.R.Acad.Sci., série C,1957,245,2321.

180. Pure Oil Co.Fr.,1966, Rapport n° 445,555(C1.C10j).
181. F. RALLO, F. RODANTE et P. SILVESTRONI, Thermochimica Acta,1970,1,311.
182. W. REED, D.W. SECRET, R.C. THOMPSON et P.A. YEATS, Can.J.Chem.,1969, 47,4275.
183. T.W. RICHARDS et F. DANIELS, J.amer.chem.Soc.,1919,41,1732.
184. A. RINGBOM, "Les complexes en chimie analytique", Dunod, Paris,1967.
185. R.A. ROBINSON et R.H. STOKES, "Electrolyte solutions", 2ème ed., Butterworths, Londres,1959.
186. J.S. ROWLINSON, "Liquids and liquid mixtures", 2ème ed., Butterworths, Londres,1969.
187. R.N. ROY, W. VERNON, J.J. GIBBONS et A.L.M. BOTHWELL, J.chem.Soc.,(A), 1971,3589.
188. A.H. SAADI et W.H. LEE, J.chem.Soc.,(B),1966,1.
189. H. SADEK et R.M. FUOSS, J.amer.chem.Soc.,1954,76,5897.
190. M. SALOMON, J.phys.Chem.,1969,73,3299.
191. M. SALOMON, J.electroanal.Chem.,1970,25,1.
192. M. SALOMON, J.electroanal.Chem.,1970,26,319.
193. M. SALOMON, J.phys.Chem.,1970,74,2519.
194. S. SAREL, I. LEVIN et L.A. POHORYLES, J.chem.Soc.,1960,3079.
195. R.F. SCARR, J.electrochem.Soc.,1970,117,295.
196. J.-P. SCHARFF, Bull.Soc.chim.,1972,413.
197. P. SCHMACK et H.J. BITTRICH, Wissenschaftl.Zeitschr.,1966,8,182.
198. R.R. SCHNORBUS et W.F. PHILLIPS, J.agr.Food Chem.,1967,15,661.
199. R.G. SELIM, K. HILL et M. RAO,1965, rapport sur contrat n° NAS-3-6017.
200. D.E. SEMONES et J. Mc. CALLUM, Power Sources Symp.Proc.,1970,24,16.
201. L.G. SILLEN et A.E. MARTELL, "Stability constants of metal-ion complexes", The Chemical Society, Londres,1964.
202. L. SIMERAL et R.L. AMEY, J.phys.Chem.,1970,74,1443.
203. C. SINICKI, Bull.Soc.chim.,1966,194.
204. B.C. SOUTHWORTH, R. OSTERYOUNG, K.D. FLEISCHER et F.C. NACHOD, Anal.Chem.,1961,33,208.
205. B.G. STEPHENS et H.A. SUDDETH, Anal.Chem.,1967,39,1478.
206. B.G. STEPHENS, J.C. COFFIN, W.C. LOONEY et K.A. WILLIAMS, Analyst,1971, 96,230.
207. H. STREHLOW, dans "The Chemistry of non-aqueous solvents",vol.1,Ed. J.J. LAGOWSKI, Academic Press, New-York, 1966.

208. J.L. SUE, Thèse 3e cycle, Lyon,1971.

209. J.C. SYNNOTT et J.N. BUTLER, Anal.Chem.,1969,41,1890.

210. "Technical bulletin on ethylene carbonate", Jefferson chem.Comp.Inc., P.O. Box 53300, Houston, Texas,77052.

211. "Technical bulletin on propylene carbonate", Jefferson chem.Comp.Inc., P.O. Box 53300, Houston, Texas,77052.

212. E.C. VIEIRA, Thèse, Pennsylvania State University,1956.

213. N.A. VLASOV et N.A. BARANOV, Nefteperebab.Neftekhim.(Moscou),1970,36.

214. I. WANG, C.O. BRITT et J.E. BOGGS, J.amer.chem.Soc.,1965,87,4950.

215. M. WATANABE et R.M. FUOSS,J.amer.chem.Soc.,1956,78,527.

216. C.P. WRIGHT, D.M. MURRAY-RUST et H. HARTLEY, J.chem.Soc.,1931,199.

217. Y.-C. WU et H.L. FRIEDMAN, J.phys.Chem.,1966,70,501.

218. Y.-C. WU et H.L. FRIEDMAN, J.phys.Chem.,1966,70,2020.

219. A.S. ZHELEZNYAK, S.Z. LEVIN et A.L. SHAPIRO, Byul.Izobret.,1965,31.

220. Y.P. ZUBCHENKO, S.F. SHAKOVA, DINH VEI, L.I. TITEL'MAN et L.K. KAPLAN, Zh.Prikl.Khim.(Leningrad),1971,44,2044.

Vu

Le Président du Jury

Mme J. COURTOT

Vu

Le Directeur de l'U.E.R.

Sciences Exactes et Naturelles

M.C. BABIN

Vu et permis d'imprimer

BREST le 8 décembre 1972

Le Président de l'Université

de Bretagne Occidentale

M. J. QUERRE